



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**RECUPERAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES EM RESINA
DE TROCA IÔNICA**

Erika Cristina Cren
(Eng. Alimentos, 2002)

Orientador: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Tese apresentada a Faculdade de
Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de
para obtenção do título de Mestre
em Engenharia de Alimentos

Campinas – SP - 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

C863r Cren, Erika Cristina
Recuperação de ácidos graxos livres em resina de troca iônica
/ Erika Cristina Cren. – Campinas, SP : [s.n.], 2005.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Resinas de troca iônica. 2. Ácidos graxos. 3. Óleos
vegetais. I. Meirelles, Antonio José de Almeida. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
de Alimentos. III. Título.

Palavras-chave em inglês (Keywords): Íon exchange resin, Fatty acids,
Vegetables oils

Área de concentração:

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles

César Costa Pinto Santana

Chistianne Elisabete da Costa Rodrigues

Fernando Cabral (suplente)

Data de defesa: 07/03/2005

Membros da Banca Examinadora

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles (Orientador)
DEA/FEA/UNICAMP

Prof. Dr. César Costa Pinto Santana (Membro)
DPB/FEQ/UNICAMP

Dr. Chistianne Elisabete da Costa Rodrigues (Membro)
DEA/FEA/UNICAMP

Prof. Dr. Fernando Cabral (Suplente)
DEA/FEA/UNICAMP

Este trabalho é dedicado:

*À minha querida família, pelo
apoio, compreensão e carinho
ao longo destes anos.*

Agradeço:

Ao meu companheiro Marco Aurélio Badijo,
pelo amor, pela presença e auxílio
em todos estes anos.

A minha amiga Patrícia Franco Leal,
pela presença, auxílio e incentivo
ao longo de todo este trabalho.

Agradecimentos

- ✓ Ao Prof. Antonio José de Almeida Meirelles pela orientação, pelo constante incentivo, e pela compreensão e todas as ajudas que me foram concedidas na realização deste trabalho.
- ✓ Aos membros da banca pelas sugestões.
- ✓ A todos os colegas do Laboratório de Separações Físicas, pelo convívio agradável, amizade, ajuda nos momentos difíceis e discussões.
- ✓ Aos professores e funcionários da FEA pelo convívio e ensinamentos.
- ✓ Ao PhD. Paulo Rosa e Dr. Chistianne Elisabete da Costa Rodrigues pela ajuda e sugestões.
- ✓ Ao Laboratório de Óleos e Gorduras, pelo auxílio e empréstimo de equipamentos para execução deste trabalho.
- ✓ Ao Laboratório de estudos de bioengenharia, pelo empréstimo de equipamentos para execução deste trabalho.
- ✓ A FAPESP pelo apoio financeiro e pela bolsa de Mestrado (Projeto FAPESP – 02/11794-3).
- ✓ A Rohm & Haas pela gentil doação das resinas de troca iônica utilizadas neste trabalho.

ÍNDICE

NOMENCLATURA.....	XII
RESUMO	XIV
SUMMARY	XVI
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2	4
OBJETIVOS.....	4
CAPÍTULO 3	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 ÓLEOS VEGETAIS E SEUS ASPECTOS NUTRICIONAIS	5
3.2 REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS.....	7
3.3 REFINO DE ÓLEOS POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO - LÍQUIDO	9
3.4 RESINAS DE TROCA IÔNICA – PRINCÍPIOS E CARACTERÍSTICAS	10
3.4.1 INTRODUÇÃO.....	10
3.4.2 O PRINCÍPIO DE TROCA IÔNICA.....	12
3.4.3 TIPOS DE RESINAS DE TROCA IÔNICA	14
3.4.4 CARACTERÍSTICAS DA RESINA QUE INFLUENCIAM NA TROCA IÔNICA	17
3.4.5 O COMPORTAMENTO DE TROCA IÔNICA EM MEIO NÃO AQUOSO ...	23
3.4.6. O EMPREGO DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS	26
3.5 ADSORÇÃO	29
3.5.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	29
3.5.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	33
3.5.3 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	37
CAPÍTULO 4	42
MATERIAL E MÉTODOS.....	42
4.1 MATERIAL	42
4.1.1 REAGENTES.....	42
4.1.1.1 ÁCIDO OLÉICO.....	42
4.1.1.2 ÓLEO DE FARELO DE ARROZ.....	43
4.1.1.3 SOLVENTE	43
4.1.1.4 γ - ORIZANOL.....	43
4.1.1.5 RESINAS DE TROCA IÔNICA.....	44
4.1.2 EQUIPAMENTOS	45
4.1.3 VIDRARIA.....	46

4.2 MÉTODOS	46
4.2.1 MÉTODOS ANALÍTICOS	46
4.2.1.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO OLÉICO	46
4.2.1.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA	48
4.2.1.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE γ -ORIZANOL	49
4.2.1.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL DE SOLVENTE	49
4.2.1.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO	50
4.2.1.6 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE E DO TEOR DE ALCOOL ADERIDO À RESINA	50
4.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	51
4.2.2.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES ALCOÓLICAS	51
4.2.2.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES MODELO	52
4.2.2.3 PREPARO DAS RESINAS	53
4.2.2.4 TESTES PRELIMINARES DAS RESINAS	53
4.2.2.5 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO	54
4.2.2.6 ENSAIOS CINÉTICOS	55
4.2.2.7 ENSAIOS EM LEITO FIXO	57
CAPÍTULO 5	61
RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 EXPERIMENTOS EM BATELADA	61
5.1.1 TESTES PRELIMINARES: DEFINIÇÃO DO TEMPO NECESSÁRIO PARA ALCANÇAR O EQUILÍBRIO E SELEÇÃO DA MELHOR RESINA	61
5.1.2 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO PARA ÁCIDO OLÉICO EM RESINA ANIÔNICA FORTE	64
5.1.2.1 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE EQUILÍBRIO DAS FASES LÍQUIDA E SÓLIDA	64
5.1.2.2 DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO PARA O ÁCIDO OLÉICO EM RESINA DE TROCA IÔNICA	66
5.1.2.3 OS DADOS DE EQUILÍBRIO	66
5.1.3 CURVAS DE CINÉTICA PARA ÁCIDO OLÉICO EM RESINA ANIÔNICA FORTE	86
5.1.3.1 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS PARA O ÁCIDO OLÉICO EM RESINA DE TROCA IÔNICA	86
5.1.3.2 OS DADOS DE CINÉTICA	88
5.2 EXPERIMENTOS EM LEITO FIXO	95
5.2.1 TESTES PRELIMINARES	95
5.2.2 CURVAS DE RUPTURA PARA O ESTUDO EM COLUNA EMPREGANDO- SE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	96
5.2.3 CURVA DE RUPTURA PARA O ESTUDO EM COLUNA COM ÓLEO + ÁCIDOS GRAXOS + NUTRACÊUTICO	106
CAPÍTULO 6	110
CONCLUSÕES	110

CAPÍTULO 7	113
SUGESTÕES	113
CAPÍTULO 8	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114
APÊNDICES	126
APÊNDICE I	126
DADOS DOS ESTUDOS DE EQUILÍBRIO EM BATELADA.....	126
1.1 Dados de equilíbrio.....	126
1.2 Curvas de equilíbrio ajustadas segundo isoterma de Freundlich.....	132
APÊNDICE II.....	135
DADOS CINÉTICOS	135
APÊNDICE III	136
DADOS DOS ENSAIOS EM LEITO FIXO PARA O SISTEMA COM ÁCIDO GRAXO + ETANOL.....	136
3.1 Calibração da bomba peristáltica.....	136
3.2. Dados dos testes preliminares	137
3.2. Dados dos ensaios do planejamento experimental	140
APÊNDICE IV	151
ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	151
4.1 Análise estatística do planejamento experimental considerando- se como resposta a área calculada ($A_1 + A_3$ / tempo saturação).....	151
4.2. Análise estatística do planejamento experimental considerando- se como resposta a área calculada ($A_1/A_2 \cdot A_3$ / tempo de ruptura).....	153
4.3. Análise estatística do planejamento experimental considerando- se como resposta a área calculada ((ϵ_r, ϵ_t) /tempo ruptura).....	155
APÊNDICE V	157
DADOS DOS ENSAIOS EM LEITO FIXO PARA O SISTEMA COM ÁCIDO GRAXO + ETANOL + NUTRACÊUTICO + ÓLEO VEGETAL.....	157

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da matriz de uma resina de estireno – divinilbenzeno.	11
Figura 2 – Troca iônica com uma solução. Um trocador catiônico contendo contra-íons A é substituído na solução contendo íons B. Os contra-íons são redistribuídos por difusão até o equilíbrio ser alcançado.	14
Figura 3 – Curva de ruptura com as áreas para cálculos das eficiências.....	39
Figura 4 – Estrutura química do ácido oléico.....	43
Figura 5 – Estrutura química do cicloartenil ferulato.....	44
Figura 6 – (a) Resina aniônica forte original. (b) Resina aniônica forte após agitação magnética (2h).	61
Figura 7 - Teor de acidez na solução em função do tempo.	62
Figura 8 – Isoterma experimental para o ensaio com etanol de 7,06 % de água e 25°C.....	67
Figura 9 – Isoterma experimental para o ensaio com etanol de 7,06 % de água e 40°C.....	67
Figura 10 – Isoterma experimental para o ensaio com etanol de 0,57 % de água e 25°C...	68
Figura 11 – Isoterma experimental para o ensaio com etanol de 3,09 % de água e 25°C...	68
Figura 12 – Isoterma experimental para o ensaio com etanol de 9,03 % de água e 25°C...	69
Figura 13 – Isoterma experimental para o ensaio com etanol de 14,64 % de água e 25°C.	69
Figura 14 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Langmuir, para o ensaio com etanol de 7,06 % de água e 25°C.	71
Figura 15 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Langmuir, para o ensaio com etanol de 7,06 % de água e 40°C.	72
Figura 16 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Langmuir, para o ensaio com etanol de 0,57 % de água e 25°C.	72
Figura 17 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Langmuir, para o ensaio com etanol de 3,09 % de água e 25°C.	73
Figura 18 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Langmuir, para o ensaio com etanol de 9,03 % de água e 25°C.	73
Figura 19 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Langmuir, para o ensaio com etanol de 14,64 % de água e 25°C.	74
Figura 20 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Langmuir, com todos os dados experimentais nas diferentes condições de ensaio.....	78
Figura 21 – Comparação dos valores de K_d para cada condição estudada de teor de água no etanol (♦) e temperatura de 25 °C e para o ajuste unificado de todos os dados ().	79
Figura 22 – Comparação dos valores de K_d para cada condição estudada de temperatura (♦) e teor de água no etanol de 7,06 % e para o ajuste unificado de todos os dados ().	79
Figura 23 – Comparação dos valores de q_m para cada condição estudada de teor de água no etanol (♦) e temperatura de 25 °C e para o ajuste unificado de todos os dados ().	80
Figura 24 – Comparação dos valores de q_m para cada condição estudada de temperatura (♦) e teor de água no etanol de 7,06 % e para o ajuste unificado de todos os dados ().	80
Figura 25 – Isoterma de Langmuir linearizada para os dados atualmente coletados, para o ensaio com etanol de 7,06% de água e 25°C.	82
Figura 26 – Representação das isotermas de Langmuir e Freundlich.	83

Figura 27 - Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Freundlich, para o ensaio com 7,06 % de água e 40° C.....	85
Figura 28 – Curvas cinéticas para diferentes graus de agitação.....	88
Figura 29 – Curva de cinética ajustada pelo modelo com resistência à transferência de massa no poro, para os ensaios com $C_o = 9\%$ e 922 rpm e 760 rpm.	90
Figura 30 – Dados experimentais para os ensaios a $C_o = 9\%$ e $C_o = 14\%$ em 922 rpm. ..	91
Figura 31 – Curva ajustada para o ensaio a $C_o = 14\%$ e 922 rpm.	92
Figura 32 – Variação da difusividade em função da concentração inicial.	93
Figura 33 – Curvas de ruptura.....	95
Figura 34 – Curvas de ruptura.....	97
Figura 35 – Curvas de ruptura.....	97
Figura 36 – Superfície de resposta dos efeitos dos parâmetros vazão e concentração na alimentação sobre a função resposta ($\epsilon_r \cdot \epsilon_f / t$).	105
Figura 37 – Efeito da concentração e vazão de alimentação sobre a função resposta ($\epsilon_r \cdot \epsilon_f / t$).	105
Figura 38 – Curvas de ruptura para os componentes da solução.	107
Figura 39 – Curvas de ruptura para o ácido oléico.....	108
Figura I.1 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Freundlich, para o ensaio com etanol de 7,06 % de água e 25°C.	132
Figura I.2 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Freundlich, para o ensaio com etanol de 0,57 % de água e 25°C.	132
Figura I.3 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Freundlich, para o ensaio com etanol de 3,09 % de água e 25°C.	133
Figura I.4 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Freundlich, para o ensaio com etanol de 9,03 % de água e 25°C.	133
Figura I.5 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Freundlich, para o ensaio com etanol de 14,64 % de água e 25°C.	134
Figura IV 1 – Valores experimentais versus valores preditos para a resposta $A1+A3/\text{tempo}$	152
Figura IV 2 – Valores experimentais versus valores preditos para a resposta $((A1/A2 \cdot A3)/\text{tempo})$	154
Figura IV 3 – Valores experimentais versus valores preditos para a resposta $((\epsilon_r \cdot \epsilon_f)/\text{tempo})$	156

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do ácido oléico comercial utilizado.	42
Tabela 2 – Características das resinas testadas.....	45
Tabela 3 - Condições das análises	47
Tabela 4 - Teores de água no etanol utilizado nos ensaios de equilíbrio	52
Tabela 5 – Parâmetros do planejamento experimental	58
Tabela 6 - Planejamento experimental 2 ² para otimização do processo em coluna.	58
Tabela 7 – Valores da acidez de equilíbrio na solução para as diferentes resinas estudadas.	62
Tabela 8 – Características da resina aniônica forte utilizada.....	64
Tabela 9 – Parâmetros e erros obtidos com o ajuste dos dados experimentais segundo modelo de Langmuir.....	75
Tabela 10 – Parâmetros e erros obtidos com o ajuste dos dados experimentais segundo modelo de Freundlich	84
Tabela 11 - Estimativa de desvio no truncamento da série.....	87
Tabela 12 – Valores ajustados do parâmetro D_{ef}	92
Tabela 13 – Pontos de ruptura e saturação total da resina.	99
Tabela 14 – Eficiências e função resposta para os ensaios em coluna	102
Tabela III.1 – Carta de calibração da bomba peristáltica Cole Parmer, modelo 7553-60, com Água destilada a 25°C.....	136

NOMENCLATURA

A1 - Capacidade usada da coluna ou de ruptura (g soluto).

A2 - Quantidade de soluto que sai no efluente (g soluto).

A3 - Capacidade da coluna não utilizada (g soluto).

a – coeficiente angular da curva de calibração (equação 15)

C – Concentração de íon trocável na solução (g soluto/ g solução).

C^* - Concentração do soluto em equilíbrio na fase líquida (g soluto/ g solução).

C_∞ - Concentração do soluto na solução no tempo $t = \infty$ (g soluto/ g solução).

C_o – Concentração inicial de soluto na solução (g soluto/ g solução).

C_o' – Concentração inicial de soluto na solução corrigida (g soluto/ g solução).

C_o'' – Concentração inicial de soluto na solução corrigida em base livre de soluto (g soluto/ g solvente).

$C^{*,*}$ - Concentração de soluto em equilíbrio na fase líquida em base livre de soluto (g soluto/ g solvente).

$C(t)$ – Concentração de soluto na solução no instante t (g soluto/ g solução).

$C(t)'$ - Concentração de soluto na solução no instante t em base livre de soluto (g soluto/ g solvente).

D_{ef} – Coeficiente de difusão ou difusividade efetiva nos poros da partícula (m^2/s).

E_n – Adimensional de concentração, definido por $\frac{C(t)' - C_\infty}{C_o'' - C_\infty}$.

ϵ_r – Eficiência de recuperação, definido por $\epsilon_r = A1 / (A1 + A2)$.

ϵ_f - Eficiência de utilização, definido por $\epsilon_f = A1 / (A1 + A3)$.

Fo – Número de Fourier, definido por $\frac{D_{ef} t}{Rc^2}$.

K_d – Constante de dissociação, definido por $K_d = \frac{K_2}{K_1}$ (g soluto/ g solução)

K_1 – Constante cinética de adsorção.

K_2 – Constante cinética de desorção.

K_f – Parâmetro de ajuste da equação de Freundlich.

m – Massa de solvente total na célula de equilíbrio (g).

$MM_{ácido}$ – Massa molecular do ácido oléico (g/gmol).

n – Parâmetro de ajuste da equação de Freundlich.

q – Quantidade de íon trocável adsorvido na fase sólida por unidade de massa de adsorvente (g soluto/ g resina).

q_m – Máxima capacidade da resina (g soluto/ g resina).

q_∞ – Quantidade de soluto adsorvido na fase sólida por unidade de massa de adsorvente no tempo $t = \infty$ (g soluto/ g resina).

q^* – Quantidade de soluto adsorvido em equilíbrio na fase sólida por unidade de massa de adsorvente (g soluto/ g resina).

R_c – Raio da partícula (m).

t – Tempo (s) ou (minutos).

w – Massa de resina seca (g).

X_1 – Vazão de alimentação (ml/min).

X_2 – Concentração da solução de alimentação da coluna (g soluto/ g solução).

- α ou $+\alpha$ - Pontos axiais do planejamento experimental, definido por $\alpha = \pm(2^n)^{1/4}$, onde n é o número de variáveis do planejamento.

RESUMO

Alguns óleos vegetais são sensíveis às condições drásticas do processo de refino, físico ou químico, podendo apresentar problemas ao serem submetidos a estes processos, tais como perda de substâncias desejáveis, como os nutracêuticos, escurecimento do óleo, além de perdas elevadas de óleo neutro. A extração líquido-líquido vem sendo estudada como alternativa aos métodos tradicionais de desacidificação destes óleos, pois utiliza condições brandas de processo, mas apresenta como desvantagem a necessidade de recuperação do solvente usado para a desacidificação, para sua futura reutilização. Resinas de troca iônica podem ser utilizadas como complemento da extração líquido-líquido, permitindo separar na corrente de extrato os ácidos graxos livres extraídos do solvente utilizado na extração, de forma a recuperá-lo. Ambos os processos se complementam, pois atingem os mesmos objetivos de mínima demanda de energia e mínima perda de óleo neutro, além de potencialmente poderem reduzir a perda de nutracêuticos em alguns óleos, já que utilizam condições mais brandas de processo se comparado a métodos de desacidificação convencionais. Este trabalho estudou o comportamento de equilíbrio e cinético de troca iônica em batelada para a separação dos ácidos graxos livres de um sistema modelo contendo ácido oléico + etanol, que representa a corrente de extrato da extração líquido-líquido. O comportamento em leito fixo também foi estudado para o mesmo sistema citado acima, assim como para um sistema modelo mais complexo, envolvendo etanol + ácido oléico + óleo de arroz + γ - orizanol. Inicialmente diferentes tipos de resina foram testadas a fim de determinar qual a melhor resina a ser empregada nos ensaios. A resina aniônica forte foi a resina que apresentou melhor resultado para a remoção de ácidos graxos da solução etanólica. Os estudos de equilíbrio foram conduzidos empregando-se a técnica de adsorção em batelada, sendo analisada a influência de dois fatores, o teor de água na solução etanólica e a temperatura do processo. Os dados de equilíbrio foram modelados segundo a isoterma de Langmuir, concluindo-se que tanto a temperatura como o teor de água da solução, na faixa investigada, não influenciaram os parâmetros de equilíbrio obtidos. Desta forma, para os demais estudos o teor de água no

etanol assim como a temperatura do processo foram fixados (etanol azeotrópico e 25°C) nas condições mais vantajosas operacionalmente.

Os estudos de cinética também foram conduzidos empregando-se a técnica de adsorção em batelada, sendo analisada a influência de dois fatores, o grau de agitação do sistema e a concentração inicial de ácido oléico na solução. Para os maiores níveis de agitação, o número de rotações do agitador não afetou as curvas cinéticas, indicando que a resistência externa à transferência de massa é desprezível. Deste modo, as curvas cinéticas permitiram determinar a difusividade efetiva, D_{ef} , nos poros da resina.

Nos estudos em leito fixo para o sistema modelo simples (ácido oléico + etanol) um planejamento experimental completo (2^2), com análise por superfície de resposta, foi empregado para avaliar a influência de dois fatores, a vazão de alimentação e a concentração inicial de ácido oléico na solução. O objetivo deste estudo foi obter as curvas de ruptura, com as quais foi possível otimizar o processo de remoção de ácidos graxos em coluna de resina de troca iônica, a partir da busca de condições de operação ideais para maximizar a função resposta do planejamento experimental (eficiência de recuperação do soluto x eficiência de utilização da resina/ tempo de ruptura). Constatou-se que, tanto a vazão como a concentração inicial da solução, nas faixas estudadas, exercem efeitos positivos sobre a função resposta escolhida.

Por fim, um estudo de caráter qualitativo foi realizado em leito fixo para o sistema modelo contendo etanol + ácido oléico + óleo de arroz + γ - orizanol, obtendo-se as curvas de ruptura para cada componente presente na solução.

Palavras chave: resina de troca iônica, ácidos graxos, óleos vegetais, isoterma de equilíbrio, curvas de ruptura.

SUMMARY

The drastic operational conditions used in the chemical or physical refining of edible oils can in some cases lead to losses of nutraceutical compounds, high losses of neutral oil or even to the darkening of the end product. Liquid-liquid extraction can be used as an alternative refining process, since mild operation conditions are employed in this case.

But it requires the recovery of the solvent, so that the extractant can be used again. Ion exchange resins can be employed as a complement to the liquid-liquid extraction, allowing the separation of the free fatty acids from the extract phase and the recovery of the solvent.

This work investigate the equilibrium and cinetic behaviour of ion exchange in batch systems for separation of free fatty acids from a model system containing ethanol + oleic acid, that represents the extract stream of the liquid-liquid process. The behaviour in fixed bed was studied too, for the same system mentioned before and for a more complex model system containing ethanol + oleic acid + rice oil + γ - oryzanol.

Initially different types of resins were tested. The strong anion exchange resin were selected as the best one for the removal of the free fatty acid from the ethanolic solutions.

The equilibrium experiments were conducted in a equilibrium cell, being investigated the influence of 2 parameters, the water content in the ethanolic solutions and the temperature. The equilibrium data were used for adjusting the parameters of the Langmuir Isotherm. It was verified that the temperature as well as the water content in the ethanolic solutions did not influence the Langmuir parameters. For this reason the water content in ethanol and the temperature were fixed (azeotropic ethanol and 25°C) in the best operational conditions.

The kinetic studies were conducted using the adsorption in a batch way, being investigated the influence of 2 parameters, the stirring of the system and the initial oleic acid concentration in the solution. At the higher levels of stirring the external resistance to mass transfer were negligible and the effective diffusivity, D_{ef} , was estimated.

A factorial design was used for the experiments conducted in fixed resin bed. By surface response analysis, the effect, upon the breakthrough curves, of two factors, feed stream and oleic acid content in feed stream, were investigated. The process was optimized using a objective function defined in terms of the efficiencies of solute recovery and resin saturation per breakthrough time. Both factors, feed stream and feed concentration, have positive effects upon the objective function.

The breakthrough curves were also determined for a multicomponent system containing ethanol + oleic acid + rice brain oil + γ - oryzanol.

Keywords: exchange resins, free fatty acids, vegetables oils, equilibrium isotherms, breakthrough curves.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Para a obtenção da maioria dos óleos comestíveis é essencial a remoção dos ácidos graxos livres presentes no óleo bruto, porém esta separação requer grande consumo de energia e de insumos químicos, além de gerar danos organolépticos ao produto assim como grandes perdas de óleo neutro e de nutracêuticos no caso de óleos específicos. Logo, o estudo de alternativas de desacidificação de óleos que minimizem os problemas do processo é um tema de pesquisa relevante. Uma das alternativas que vem sendo investigadas sistematicamente é a desacidificação por extração líquido-líquido, porém pouca atenção tem sido dada ao estudo do tratamento das correntes que saem do extrator, em particular a corrente de extrato, visando à recuperação do solvente para posterior reutilização, de forma a viabilizar o conjunto do processo. É exatamente nesta etapa, do tratamento da corrente de extrato que sai do processo de refino por extração líquido – líquido, que o presente trabalho se encaixa. Neste trabalho investigou-se a separação dos ácidos graxos livres do solvente a partir da corrente de extrato da extração, fazendo-se o emprego de resinas de troca iônica, um processo que segue a mesma filosofia da extração líquido - líquido no que diz respeito à utilização de condições brandas de processo e mínimas perdas.

A utilização de resinas de troca iônica está bem estabelecida como uma operação unitária. As resinas vêm sendo cada vez mais utilizadas com aplicação em diferentes áreas e tipos de indústrias, como a farmacêutica, metalúrgica, tratamento de água, além da indústria de processamento de alimentos. Antecedentes de aplicação de resinas no processamento de sistemas graxos já são encontrados na literatura. Como exemplo pode-se destacar seu uso na cromatografia de separação de compostos insaturados, como os ésteres metílicos de ácidos graxos (DeJARLAIS *et al.*, 1983), separação de carotenos do óleo de palma bruto utilizando resinas de copolímeros estireno divinilbenzeno em processo cromatográfico (LATIP *et al.*, 2001), separação de misturas de ácidos graxos, de ésteres graxos e triacilgliceróis utilizando resinas cromatográficas catiônicas com íons Na^+

(ADLOF e EMKEN, 1981) e purificação de ácidos graxos poliinsaturados ω -3 (EPA – ácido eicosapentaenóico), presentes na fração lipídica de microalgas, utilizando diversos adsorventes e resinas catiônicas com íons Ag^+ (IBÁÑEZ GONZÁLEZ *et al.*, 2001). Tratam-se de trabalhos relativamente recentes que procuram explorar o potencial de uso destas resinas mesmo em sistemas graxos.

Neste trabalho estudou-se uma possível complementação da extração líquido - líquido empregando resinas de troca iônica para separar os ácidos graxos livres da corrente de extrato. Para uma melhor compreensão do comportamento de troca iônica entre os ácidos graxos e a resina, preferiu-se partir de um estudo com sistemas modelo simplificados que simulam a corrente de extrato da extração líquido-líquido, contendo apenas ácidos graxos (ácido oléico) + solvente (etanol).

Neste estudo, isotermas de equilíbrio e curvas cinéticas foram obtidas para diferentes condições do sistema. A modelagem matemática, a fim de se obter os parâmetros de equilíbrio (q_m e K_d) e cinético (D_{ef}), foi realizada para as curvas obtidas dos ensaios. O modelo matemático utilizado para as isotermas de equilíbrio foi o modelo de Langmuir, o qual descreveu muito bem o comportamento dos dados experimentais obtidos. Para fins de comparação a isoterma de Freundlich também foi testada no ajuste dos dados de equilíbrio, os parâmetros empíricos K_f e n foram obtidos, no entanto observou-se que os dados foram melhor descritos pela isoterma de Langmuir. Para a modelagem dos dados de cinética foi utilizado o modelo que considera apenas a resistência à transferência de massa no interior dos poros da resina.

Com objetivo de avaliar o comportamento de troca iônica em coluna para o sistema contendo ácido oléico + etanol, e obter a maximização do processo de remoção de ácidos graxos pela resina, o levantamento de curvas de ruptura foi conduzido segundo planejamento experimental fatorial com análise por superfície de resposta (2^2). Por fim, um estudo qualitativo foi realizado em leito fixo para um sistema contendo ácido oléico + etanol + óleo arroz + γ - orizanol. Deste estudo pode ser avaliada a influência da composição do sistema na capacidade de remoção de cada um dos componentes pela resina.

Resultados muito favoráveis à utilização das resinas para os sistemas estudados foram obtidos, verificando-se uma alta capacidade da resina em remover ácidos graxos livres de soluções alcoólicas.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho foi investigar a remoção de ácidos graxos livres (ácido oléico) dissolvidos em soluções alcoólicas com o emprego de resinas de troca iônica. O trabalho contemplou três objetivos específicos:

- ✓ Levantamento de isotermas de adsorção para o sistema ácido oléico + solução alcoólica + resina e a modelagem destes dados de equilíbrio.
- ✓ Investigação da cinética de transferência de massa em batelada e determinação da difusividade efetiva.
- ✓ Levantamento das curvas de ruptura em leito fixo e otimização do processo empregando planejamento fatorial.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEOS VEGETAIS E SEUS ASPECTOS NUTRICIONAIS

Os óleos vegetais são substâncias com baixíssima solubilidade em água e alta solubilidade em solventes orgânicos apolares, possuem natureza hidrofóbica e são basicamente ésteres de ácidos graxos de alto peso molecular e glicerol, os chamados triglicerídeos (BOBBIO e BOBBIO, 1995). Óleos vegetais brutos são compostos por cerca de 97 % de triglicerídeos, os diversos triglicerídeos diferenciam-se exclusivamente pelo tipo do ácido ou ácidos com os quais o glicerol está esterificado. Os outros compostos presentes nos óleos vegetais são os mono e di-glicerídeos, e ácidos graxos livres resultantes da decomposição dos triglicerídeos, fosfolipídeos, ceras, esteróis, vitaminas, pigmentos, hidrocarbonetos e metais. Os cinco últimos tipos de compostos são reconhecidos como material insaponificável por que não sofrem reação em meio alcalino e são solúveis em solventes geralmente orgânicos.

Os ácidos graxos livres são compostos alifáticos que possuem uma cadeia hidrocarbonada de caráter hidrofóbico (apolar) e um agrupamento carboxila terminal de caráter hidrofílico (polar). Pode-se ter 2 tipos de ácidos graxos, os saturados (sem ligação dupla) e os insaturados (com ligações duplas) na cadeia. De uma forma geral existem mais de 800 ácidos graxos encontrados em lipídios naturais, porém só alguns estão presentes em quantidades e frequência consideráveis. O ácido graxo presente em quase todos os óleos é o ácido oléico, um ácido insaturado (C18:1) com peso molecular de 282 g/gmol e fórmula química $C_{18}H_{34}O_2$.

Os óleos vegetais contribuem na preservação e preparação de alimentos, conferem cor, sabor, melhorando a aparência e palatabilidade. Estes ainda possuem grande importância para o funcionamento e sobrevivência dos seres vivos, exercendo várias funções no organismo além de prover energia e ser fonte de ácidos graxos essenciais.

Segundo DECKERE e KORVER (1996) um balanço adequado das quantidades de ácidos graxos (saturados, mono e poliinsaturados $\omega 3$ e $\omega 6$) ingeridos na dieta diária é

importante, pois protege o organismo contra doenças crônicas como as doenças cardiovasculares. Óleos vegetais como os de canola, milho, soja, girassol, apresentam quantidades apreciáveis de ácido linoléico (ω6), essencial ao organismo; os teores são respectivamente de 15-30 %, 34-62 %, 44-62 %, 55-75 % (ANVISA, resolução nº482, 1999). Os óleos vegetais também contém componentes minoritários insaponificáveis com características antioxidantes e vitamínicas, como o γ-orizanol e vitamina E (tocoferol e tocotrienóis); para estes compostos têm sido reportada atividade hipocolesterolêmica, além de serem poderosos agentes antioxidantes e de prevenção de doenças cardíacas, assim como algumas formas de câncer, respectivamente (SEETHARAMAIAH e CHANDRASEKHARA, 1993; RONG *et al.*, 1997; EITENMILLER, 1997 e QURESHI *et al.*, 1997). O óleo de farelo de arroz bruto apresenta, em média, 2 % de γ-orizanol (SCAVARIELLO e BARRERA-ARELLANO, 1998), sendo também um dos únicos óleos, junto com o óleo de palma, que contém níveis significativos de tocotrienóis (1000 mg.kg⁻¹) (McCASKILL e ZHANG, 1999). O óleo de milho também contém níveis apreciáveis de tocoferóis e tocotrienóis, chegando a 331-3716 ppm total. O óleo de palma também é rico em caroteno (pró-vitamina A), contendo cerca de 500-2000 mg.l⁻¹ (FAO, 15ª seção do Codex Committee on Fats and Oils, 1996).

O óleo de farelo de arroz vem sendo muito estudado por apresentar em sua composição um alto nível de substâncias com valor nutracêutico, como já mencionado anteriormente. A atividade nutracêutica pode ser atribuída ao seu alto nível de matéria insaponificável (4% no óleo bruto) (DECKERE e KORVER, 1996; EITENMILLER, 1997; McCASKILL e ZHANG, 1999). A matéria insaponificável no óleo de arroz bruto contém um complexo único de compostos antioxidantes, de ocorrência natural, como a vitamina E (tocoferóis e tocotrienóis) e o γ-orizanol. Este último componente é, de fato, uma mistura de álcoois triterpênicos (cicloartanol, cicloartenol, 24-metilenecicloartanol e ciclobranol) e fitosteróis (campesterol, stigmasterol, β-sitosterol) esterificados com ácido ferúlico (KIM *et al.*, 2001; SHIN *et al.*, 1997).

Devido a todas as vantagens já citadas, o óleo de farelo de arroz é considerado como um alimento funcional.

3.2 REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS

O refino de óleos vegetais é um termo genérico utilizado para denominar as etapas de purificação de óleos brutos, com o intuito de remover substâncias indesejáveis.

Uma das etapas mais importantes do refino de óleos vegetais é a remoção de ácidos graxos livres, conhecida como neutralização ou desacidificação do óleo. A importância desta etapa reside no fato de que seu desempenho define o sucesso econômico do refino de óleos e gorduras, pois é nesta etapa que se tem a maior fonte de perda nas indústrias de óleos, influenciando no rendimento do óleo neutro obtido e no custo do processo. A remoção dos ácidos graxos livres dos óleos brutos se faz necessária para aumentar a estabilidade oxidativa e diminuir transtornos intestinais oriundos do consumo de óleos com altos teores de acidez. A elevada acidez inicial é geralmente originada de hidrólises dos triglicerídeos ao longo do processo de obtenção dos óleos vegetais. Um exemplo importante é a produção de óleo de arroz que atualmente é reduzida pelo fato de durante a extração o conteúdo de ácidos graxos se elevar (podendo alcançar até 70 % do peso do óleo) pela ação das lipases, o que acaba acarretando elevada perda de óleo neutro para ambos processos de desacidificação tradicionais (ORTHOEFER, 1996; SCAVARIELLO e BARRERA-ARELLANO, 1998; McCASKILL e ZHANG, 1999). A desacidificação dos óleos procura reduzir os teores de ácidos graxos a níveis exigidos por legislação, máximo de 0,3 % (ácido oléico) no óleo comestível.

O refino também tem o objetivo de remover outros produtos indesejáveis presentes no óleo bruto, como: fosfolipídios, produtos de oxidação, metais, pigmentos, umidade, etc. Porém deseja-se que algumas substâncias, como carotenos, tocoferóis, tocotrienóis e γ -orizanol permaneçam no óleo refinado, devido a suas características antioxidantes e vitamínicas (KIM *et al.*, 1985).

A desacidificação de óleos vegetais é geralmente realizada por 2 métodos, o refino físico e o químico. Faz-se refino físico para óleos com alta acidez e menos que 10 ppm de fósforo, este método é problemático principalmente por exigir condições extremas de operação, como baixa pressão, 3 a 6 mmHg, e alta temperatura, 220 a 271 °C, podendo gerar impacto negativo sobre a qualidade final do produto. O refino físico baseia-se na

diferença considerável entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triglicerídeos nas condições de operação, logo este processo é considerado como uma destilação dos ácidos graxos livres com arraste de vapor. Este processo não gera sabões, porém envolve alto custo energético, operacional e elevado investimento em equipamentos, além de ser inviável para óleos com elevado teor de fósforo (ANTONIASSI *et al.*, 1998; SHAH e VENKATESAN, 1989).

O refino químico é utilizado para óleos com baixa acidez e alto teor de fósforo, até 200 ppm, e apresenta maior eficiência que o método físico. O método químico faz uso de solução de soda cáustica e temperaturas entre 50 a 90 °C. Neste método os ácidos graxos são transformados em sabão e são separados dos triglicerídeos por centrifugação, pois tanto a solução alcalina quanto o sabão são insolúveis no óleo, mas solúveis em água. As centrífugas utilizadas neste processo são geralmente equipamentos muito caros (HARTMAN, 1971; ANTONIASSI *et al.*, 1998). Neste método ocorre elevada perda de óleo neutro devido à saponificação do óleo pelo uso de excesso de soda, perdas devido ao arraste de óleo neutro pelo sabão ou formação de emulsão entre óleo e sabão.

As perdas de óleo neutro, para óleos de milho bruto contendo ácidos graxos livres entre 8 e 14 %, podem atingir de 15 a 25 % (LEIBOVITZ e RUCKENSTEIN, 1983) e cerca de 14 %, em refinarias brasileiras, para óleos com 4 % de acidez (ANTONIASSI *et al.*, 1998). Alguns óleos apresentam problemas durante o refino por um ou outro dos métodos tradicionais. Pode-se citar o óleo de algodão e de soja (JAWAD *et al.*, 1983) que não podem ser refinados pelo método físico, devido à fixação da cor escura, atribuída à oxidação de compostos ou pigmentos em função das altas temperaturas. Também o óleo de arroz, como já mencionado, apresenta problemas de perdas de óleo neutro, podendo chegar até 22 % para o refino químico, além das perdas de nutracêuticos quando se utilizam ambos os métodos tradicionais. Considerando o óleo de farelo de arroz bruto, que contem 2 % de γ -orizanol, no refino físico este teor pode ser reduzido a até 1% e no refino químico a até 0,1%, os teores de tocoferóis e tocotrienóis também são afetados, principalmente na etapa de desodorização, na qual estes são destilados juntamente com as espécies mais voláteis (ORTHOEFER, 1996). Desta forma, mais uma vez, pode ser notado que a busca de novas

alternativas para desacidificação de óleos se faz necessária e justificável, já que muitos óleos vegetais apresentam problemas sérios de refino pelos métodos tradicionais.

3.3 REFINO DE ÓLEOS POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO - LÍQUIDO

Este novo processo de desacidificação vem sendo bem aceito como alternativa à desacidificação tradicional, pois consome menos energia, é realizado à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, e não faz uso de soluções de NaOH, sendo uma alternativa para óleos brutos com conteúdo de ácidos graxos livres relativamente alto, os quais podem ter perdas significativas de óleo neutro no refino químico, ou quando os teores de fósforo são inadequados para o refino físico ou ainda quando as temperaturas requeridas no processo físico geram produtos de decomposição indesejáveis (BHATTACHARYYA *et al.*, 1987). Neste novo processo as perdas de substâncias desejáveis dos óleos vegetais, como os antioxidantes naturais e vitaminas, são minimizadas.

A extração líquido - líquido, também conhecida como extração por solvente ou líquida, é uma operação de separação dos constituintes de uma solução líquida, chamada alimentação, por contato íntimo com outro líquido adequado, que é imiscível ou parcialmente miscível, chamado solvente; este deve ter a capacidade de extrair um ou mais componentes desejados, os chamados solutos.

Do processo de extração líquido - líquido obtém-se 2 correntes, o *refinado*, solução residual da alimentação, pobre em solvente e com um ou mais solutos removidos pela extração, e a corrente de *extrato*, rica em solvente, contendo os solutos extraídos. As fases, alimentação e solvente, são quimicamente bem diferentes e a separação dos componentes desejáveis ocorre devido às suas propriedades físico-químicas (TREYBAL, 1980). Como solvente de extração líquido - líquido para óleos vegetais tem-se sugerido os álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, etc) (BATISTA *et al.*, 1999 a, b), e também etanol hidratado, pois a água do solvente diminui a solubilidade do óleo no etanol, diminuindo a perda de óleo neutro (GONÇALVES *et al.*, 1999; LO *et al.*, 1983; ANTONIASSI *et al.*, 1995). Geralmente o solvente mais utilizado é o etanol, devido à sua seletividade favorável, baixa solubilidade e facilidade de separação das fases, custo e disponibilidade.

Vários estudos de desacidificação de óleos por extração líquido – líquido já foram realizados (RODRIGUES *et al.*, 2004 e 2003; PINA e MEIRELLES, 2000; MONNERAT, 1995, BATISTA *et al.*, 1999c).

No entanto, um dos problemas da extração líquido - líquido é que a adição do solvente, ao mesmo tempo em que permite a desacidificação do óleo, gera correntes de refinado e extrato das quais o solvente deve ser recuperado, para sua posterior reutilização. Sendo assim, a busca de alternativas que complementem o processo de extração líquido - líquido no que se diz respeito ao tratamento das correntes que saem do processo, em particular e principalmente a de extrato, visando tornar o processo de desacidificação de óleo vegetal por extração líquido - líquido viável como um todo, é de grande relevância.

3.4 RESINAS DE TROCA IÔNICA – PRINCÍPIOS E CARACTERÍSTICAS

3.4.1 INTRODUÇÃO

A história das resinas de troca iônica sintéticas começou em 1935, com o trabalho de Adams e Holmes na manufatura de produtos de polimerização com propriedades de troca catiônica e aniônica. Foi então GRIESSBACH (1939) (citado por DORFNER, 1991) que em seu clássico trabalho apontou o potencial de uso desta nova classe de trocadores iônicos, os quais tinham propriedades superiores e não apenas serviam para a purificação de água, mas também para adsorção, formação de complexos, separação, purificação, conversão e recuperação. Atualmente os antigos trocadores iônicos como as zeólitas, foram substituídos por trocadores mais eficientes, os trocadores iônicos orgânicos sintéticos, obtidos por polimerização de materiais orgânicos com excelentes propriedades físicas e químicas.

As resinas de troca iônica são definidas como polímeros de alto peso molecular contendo grupos iônicos como parte integral da estrutura do polímero. Uma resina sem os grupos iônicos afixados é considerada uma resina de adsorção (KUNIN e MYERS, 1952). As resinas mais utilizadas atualmente são as que são obtidas por polimerização, como as de poliestireno ou estireno-divinilbenzeno, pois são mais duráveis e de alta capacidade, além de estáveis química e termicamente (STREAT e CLOETE, 1987; KUNIN e MYERS, 1952; DORFNER, 1991).

A Figura 1 a seguir ilustra a estrutura de uma resina aniônica forte com matriz de estireno-divinilbenzeno.

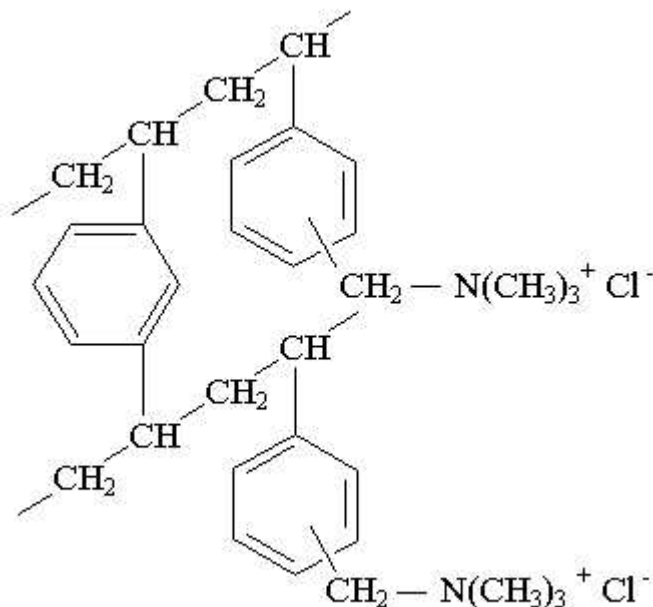


Figura 1 – Estrutura da matriz de uma resina de estireno – divinilbenzeno.

A parte polimérica da resina é geralmente muito interligada entre si (*crosslinked*), tanto que a solubilidade da resina se torna nula. A resina também deve ser suficientemente hidrofílica para permitir a difusão dos íons pela estrutura a uma taxa finita, também deve ter número suficiente de íons acessíveis. Na síntese da resina é objetivo obter a resina com o máximo volume e capacidade, resinas menos densas são mais indicadas. A porosidade da resina também é uma característica importante e que é consequência do grau de *crosslinking* desta. Uma boa estabilidade física e química também são características desejáveis em uma resina. Estes são alguns dos requerimentos básicos que uma resina de troca iônica deve ter para ser considerada um bom trocador iônico. O fato da troca iônica ser um processo reversível, é uma das principais vantagens do uso destas resinas, já que esta pode ser regenerada com uma solução contendo o íon inicialmente presente no sólido, que irá reverter a reação de equilíbrio restaurando esta para a sua condição inicial, podendo assim ser reutilizada (HIESTER *et al*, 1963). Outras vantagens da utilização de resinas podem ser destacadas, como:

- ✓ Estabilidade em água quente (exceto as fortemente básicas);
- ✓ Estabilidade frente a agentes químicos em solução;
- ✓ Presença de apenas um grupamento funcional;
- ✓ Obtidas na granulometria desejada;
- ✓ Vários tipos: aniônicos e catiônicos, fracas ou fortemente ácidas e básicas;
- ✓ Grau de ligação variável entre as cadeias;
- ✓ O controle do ciclo operacional pode ser facilmente executado analisando-se apenas a acidez e pH, periodicamente.

3.4.2 O PRINCÍPIO DE TROCA IÔNICA

Muitas teorias e mecanismos de troca iônica têm sido propostos, como a teoria do retículo cristalino, da camada dupla e da membrana de Donnan (KUNIN e MYERS, 1952). Todas as teorias são similares, no sentido de que a troca iônica deve satisfazer a lei da eletroneutralidade, ou seja, todo íon que é removido é na verdade substituído por uma quantidade equivalente de outra espécie iônica de mesmo sinal. As diferenças são as posições e a origem dos sítios de troca. Em todos os casos estes sítios são um grupo iônico capaz de formar uma ponte eletrostática com um íon de carga oposta; a facilidade com que esse íon deve ser trocado depende da força da ponte, que varia de maneira similar à dissociação de eletrólitos fortes e fracos (KUNIN e MYERS, 1952).

No geral a teoria de troca iônica pode ser estendida para o fenômeno que ocorre em uma estrutura insolúvel altamente interligada que contém cargas negativas ou positivas não móveis (co-íons), às quais se ligam íons de carga oposta chamados contra-íons. Estes últimos são livres para se moverem, sendo que outros íons de mesmo sinal podem ser substituídos pelos contra-íons originalmente ligados a estrutura da resina.

Logo, quando um trocador iônico com contra-íons A é colocado em contato com uma solução contendo outro contra-íon B de mesma carga, o contra-íon A originalmente ligado a resina irá migrar para a solução e o contra-íon B da solução irá migrar para a resina até que o equilíbrio seja atingido. Agora, tanto a solução quanto o trocador iônico possuem os 2 contra-íons, mas não necessariamente nas mesmas concentrações. Como regra, os poros da resina também são ocupados não só por contra-íons, mas também por solvente e

soluto. A presença de solvente nos poros resulta em *swelling* (encharcamento) do trocador iônico e a presença de soluto é chamada de adsorção física. Sendo assim a capacidade da resina não depende só da troca iônica, mas também da capacidade de adsorção física da estrutura da resina. Desta forma, a facilidade com que um íon é substituído por outro depende de vários fatores, como (HELFFERICH, 1962):

- ✓ A natureza da força que liga o contra-íon à estrutura da resina;
- ✓ A concentração do contra-íon em ambas as fases;
- ✓ A carga do íon em ambas as fases;
- ✓ O tamanho dos contra-íons em ambas as fases;
- ✓ Acessibilidade aos poros, que dependem do *swelling* e *crosslinking* da resina;
- ✓ Efeito da solubilidade, que estão ligados ao *swelling* da resina e ao solvente utilizado.

Logo a troca iônica pode ser considerada como uma reação reversível entre os sítios ativos da resina e os íons trocáveis da solução. Abaixo indica-se a reação reversível que ocorre no processo de troca iônica em resina aniônica:



Um esquema que caracteriza o comportamento de troca iônica entre contra-íons A do trocador iônico e B da solução é apresentado a seguir:

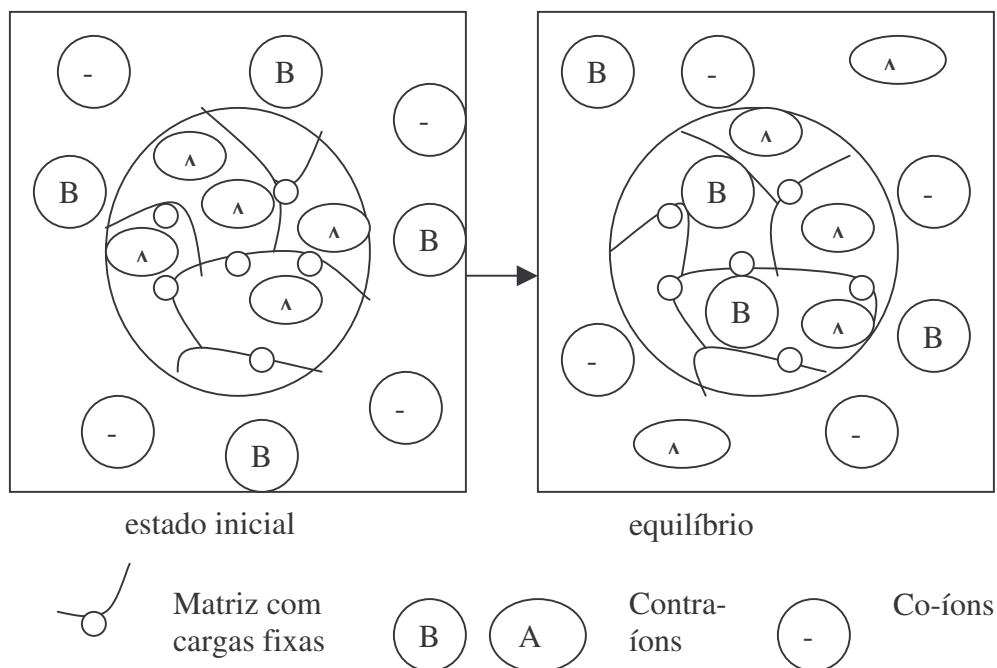


Figura 2 – Troca iônica com uma solução. Um trocador catiônico contendo contra-íons A é substituído na solução contendo íons B. Os contra-íons são redistribuídos por difusão até o equilíbrio ser alcançado.

3.4.3 TIPOS DE RESINAS DE TROCA IÔNICA

Atualmente o uso de resinas de troca iônica nas indústrias de alimentos, farmacêutica e de processos se generalizou bastante. Os primeiros estudos e usos de resinas de troca iônica foram com relação a materiais inorgânicos (sintéticos e naturais), os quais foram completamente substituídos pelas resinas de troca iônica orgânicas sintéticas. Devido à alta demanda por estes tipos de trocadores iônicos, houve o desenvolvimento de novos materiais, que compreendem hoje os diferentes tipos de resina encontrados de acordo com suas propriedades especiais (DOFNER, 1991).

Trocadores iônicos inorgânicos

Historicamente os trocadores iônicos inorgânicos foram os primeiros a serem estudados para a aplicação prática como troca iônica, principalmente para a purificação e tratamento de água. Alguns trocadores iônicos deste tipo podem ser citados, como as

zeólitas, bertonitas, aminosilicato de sódio, etc. Porém estes possuem algumas desvantagens, como a baixa capacidade, maior tempo para regeneração, etc (DOFNER, 1991).

Ainda podem ser citados neste grupo, materiais com propriedades de trocadores iônicos, como a celulose, dextrose e agarose. Devido à celulose possuir um número baixo de ácidos carboxílicos em sua estrutura, esta possui propriedades de troca iônica. As dextroses são moléculas fibrosas que podem ser transformadas em polímero com estrutura tridimensional, já a agarose é composta por partículas esféricas de agar insolúvel, tanto a primeira como a segunda podem funcionar como trocador iônico.

Trocadores iônicos orgânicos sintéticos

A classificação dos diferentes tipos de trocadores neste grupo depende do material com que é obtida a matriz das resinas, dos grupos funcionais fixados à matriz e da estrutura da resina.

Com isso pode-se dizer que existem 3 tipos básicos de resinas, segundo os grupos iônicos funcionais fixados a matriz:

- ✓ Aniônicas, fortes e fracas;
- ✓ Catiônicas, fortes e fracas;
- ✓ Resinas de adsorção poliméricas.

Esta última não se classifica como resina de troca iônica, pois não possui grupos iônicos funcionais ativos, afixados nela, sendo classificada apenas como resina de adsorção.

A terminação forte e fraca para a classificação das resinas nada mais é que uma referência à força que o grupo iônico afixado tem de se dissociar completamente ou não.

Resinas catiônicas fortes geralmente são as que contêm grupos de ácido sulfônico ligado à matriz como grupo ativo e as fracas são as que contêm grupos carboxílicos, ou fosfórico, ligados à matriz. Nas resinas catiônicas, grupos polares aniônicos estão afixados na matriz da resina. As resinas aniônicas fortes são as que possuem grupos amônio-quartenário ligados à matriz e as fracas são as que contêm outros amino-grupos acoplados à matriz da resina como grupos iônicos ativos. Como nas resinas aniônicas espera-se a troca

de ânions os grupos da resina devem ser cátions, ou cátions de bases (fortes ou fracas) (KUNIN e MYERS, 1952; HELFFERICH, 1962; HIESTER *et al.*, 1963).

A seguir são apresentados alguns exemplos das resinas acima citadas:

Resina catiônica forte:



Resina catiônica fraca:



Resina aniônica forte:



Resina aniônica fraca:



Os 3 tipos básicos de resinas inicialmente citados podem ainda ter diferentes estruturas da matriz, como gel, macroporos, isoporos e pelicular. As com estrutura em gel são aquelas que durante a polimerização a rede obtida tem a forma de gel. As de estrutura macroporosa são as resinas cuja produção a partir dos monômeros, realizada na presença de solventes, gera uma estrutura porosa formada ao longo da polimerização. As de estrutura isoporosa são resinas que tem sua estrutura porosa e de *crosslinking* modificada para se obter polímeros com poros uniformes.

As resinas peliculares são resinas de formas alternativas, elas não têm forma granular, mas formas de filme, fibra, placa, etc.

As resinas ainda podem ser constituídas por diferentes materiais, como a acrílico - divinilbenzeno ou a estireno – divinilbenzeno, sendo que o *crosslinking* entre o estireno ou acrílico com o divinilbenzeno é que gera a matriz insolúvel da resina.

Com relação à síntese da matriz, diferentes princípios podem ser utilizados, como a polimerização ou a policondensação. Porém as resinas produzidas por polimerização vêm se tornando as mais importantes, por possuírem estabilidade química e térmica (DOFNER, 1991; HARLAND, 1994).

Além dos 3 tipos básicos de resinas anteriormente mencionados, temos ainda as resinas de troca iônica quelantes ou específicas, que são trocadores iônicos nos quais grupos funcionais ativos foram introduzidos tendo a propriedade de reagirem especificamente. Devido à sua especificidade o trocador iônico pode adsorver uma espécie iônica excluindo as demais sob uma ampla faixa de condições (DOFNER, 1991). Estes tipos de resinas possuem grupos iônicos que são capazes de complexar com espécies específicas e por isso são mais seletivas sem perder a eficiência na taxa de troca iônica (OSBORN, 1956).

Além dos tipos de resinas apresentados acima, ainda existem outros materiais que também possuem propriedades de troca iônica, como madeira, turfa, que se tratados para a introdução de grupos funcionais adicionais geram materiais com propriedades de troca iônica.

3.4.4 CARACTERÍSTICAS DA RESINA QUE INFLUENCIAM NA TROCA IÔNICA

Para que o processo de troca iônica ocorra, muitas características inerentes à resina (fase sólida), à solução a ser tratada (fase líquida) e aos íons envolvidos na troca, irão exercer forte influência no processo.

Segundo HELFFERICH (1962) e DOFNER (1991) o tamanho de partícula, o grau de *crosslinking*, a porosidade, o efeito *swelling*, a capacidade, a seletividade, a estabilidade, as propriedades eletrostáticas da resina e o solvente de contato são características que influem muito no bom ou mau desempenho do processo de troca iônica. Para a seleção de uma resina a ser aplicada a um processo específico, as principais características a serem observadas são:

- ✓ Funcionalidade;
- ✓ Grau de *crosslinking* e porosidade;
- ✓ Tamanho de partícula.

A seleção da funcionalidade depende primeiramente e principalmente da natureza do sistema a ser tratado pela resina, ou melhor, do íon a ser trocado com a resina. Frequentemente resinas catiônica forte ou aniônica forte podem ser empregadas para

adsorção ou separação de praticamente todas as espécies iônicas. Isto porque estas resinas são muito fortemente dissociadas. No entanto se o importante for a eficiência de regeneração ou a estabilidade quando estão envolvidos materiais de natureza biológica, trocadores fracamente dissociados são preferidos. Para as resinas de troca aniônica, a temperatura de operação pode ser um fator decisivo para a escolha entre resinas do tipo base forte ou fraca, já que as resinas aniônicas fortes possuem grupos ativos amônio-quaternário, os quais possuem uma configuração não muito estável.

Quanto ao grau de *crosslinking* das resinas, ou seja, o grau de interligações da matriz da resina, é esta característica que determina o “*mesh*” da matriz da resina, e que tem uma grande influência em muitas propriedades do trocador. O grau de *crosslinking* influi na solubilidade, na estabilidade mecânica, na capacidade de troca, na adsorção de água, no comportamento de *swelling* (encharcamento), na seletividade, na mobilidade de contra-íons na resina, etc. Os trocadores com baixo grau de *crosslinking* são menos rígidos e mecanicamente instáveis, já os com alto grau de *crosslinking*, são mais rígidos e mais estáveis. Trocadores com alto grau de *crosslinking* possuem um efeito de *swelling* (encharcamento) menor, porém uma seletividade maior, tudo isso devido à alta restrição de acesso dos contra-íons aos poros da resina e, portanto aos sítios ativos internos.

DOFNER (1991) também descreve a importância da porosidade na troca iônica, pois a porosidade da resina, o “*mesh*”, é diretamente relacionado ao grau de *crosslinking* da resina, uma vez que as interligações entre polímeros que constituem a matriz da resina são o que geram a rede com poros. A porosidade influi em algumas propriedades de troca iônica, como a capacidade e seletividade.

A capacidade da resina será alta se grupos iônicos ativos localizados no interior dos poros também contribuírem para a troca iônica. Desta forma, o tamanho do poro é um fator limitante dependendo do tamanho dos contra-íons ou moléculas que estão envolvidas no processo de troca iônica, conseqüentemente contra-íons grandes geralmente possuem uma capacidade efetiva bem menor de troca iônica que as obtidas com contra-íons pequenos.

Segundo KUNIN e MYERS (1952), de uma forma geral, quando o grau de *crosslinking* da resina é menor, esta possui maior porosidade (poros maiores), baixa densidade e alta tendência de hidratação, que gera uma alta taxa de difusão iônica, alta taxa

de troca e alta capacidade para contra-íons com alto peso molecular. Desta forma, a presença de porosidade física em algumas resinas, tem um efeito sobre a adsorção e cinética de eluição, sendo que a difusão dos contra-íons ou moléculas adsorvidas é melhorada pela presença de poros maiores e mais acessíveis na matriz da resina.

Com relação ao tamanho de partícula, DOFNER (1991) destaca que seu tamanho é muito importante, pois exerce influência cinética e hidráulica no processo de troca iônica; geralmente os tamanhos de partícula de trocadores iônicos atingem entre 0,3 a 1,2 mm de diâmetro. Nos processos em leito fixo, por exemplo, a taxa de fluxo é geralmente dependente do tamanho de partícula. A taxa de fluxo diminui com o tamanho das partículas, sendo a difusão dos contra-íons pela resina alta neste caso, e, portanto, a troca iônica rápida.

Ainda segundo DOFNER (1991), o uso de resina em cromatografia de troca iônica tem demonstrado que o tamanho de partícula da resina e sua uniformidade são as condições mais importantes a serem satisfeitas para o alcance de uma separação fina.

HELFFERICH (1962) e DOFNER (1991) descrevem a importância do efeito de *swelling* (encharcamento) em resinas de troca iônica. A mudança de volume que ocorre na resina quando esta é colocada em contato com um solvente é conhecida por *swelling*. Assim, volume de um trocador iônico depende de vários fatores, como:

- ✓ Meio circulante (água ou solvente orgânico);
- ✓ A natureza da matriz da resina (tipo de matriz e grau de *crosslinking*);
- ✓ A densidade de carga (natureza e concentração de grupos iônicos);
- ✓ Tipo do contra-íon (grupos iônicos afixados à matriz).

O efeito *swelling* de uma resina de troca iônica em meio aquoso é causado pela tendência de hidratação dos grupos iônicos ativos fixos e contra-íons, a atividade osmótica dos contra-íons e a repulsão eletrostática entre grupos iônicos ativos fixos vizinhos. A matriz elástica da resina é expandida até que o equilíbrio de *swelling* é alcançado, este equilíbrio nada mais é que um balanço de forças osmóticas e eletrostáticas, balanceadas pela tendência da matriz de expandir e contrair. O efeito *swelling* de uma resina em solvente polar não aquoso é similar à tendência verificada para o meio aquoso. Quanto menos polar o solvente, mais fraca é a tendência de solvatação dos íons. Quanto menor a

constante dielétrica do solvente (menos polar), mais forte são as interações eletrostáticas entre íons de carga opostas. Portanto a formação de par de íons e associação são favorecidas e a atividade osmótica dos íons na resina é reduzida. Esse efeito tende a reduzir o efeito *swelling* na resina. No entanto, a repulsão eletrostática entre cargas fixas se torna mais forte quando a constante dielétrica é menor, então as cargas não são neutralizadas pela associação com contra-íons. Já este efeito tende a aumentar o efeito *swelling* na resina.

HELFFERICH (1962) e DOFNER (1991) mencionam que muitas resinas possuem um efeito maior de *swelling* em solventes polares que em solventes menos polares. No entanto, muitas exceções a esta regra vêm sendo encontradas, como por exemplo, para resinas catiônicas fortes, na forma H^+ e trocadores aniônicos. As resinas catiônicas fortes, particularmente quando na forma H^+ , possui um efeito de *swelling* maior em solvente com constante dielétrica entre 40 (etilenoglicol) e 50 (álcool e água) que em água pura. O motivo aparente para este fato não se encontra na polaridade do solvente, já que o momento de dipolo da água, metanol e etanol são similares, mas está relacionado com a forte repulsão eletrostática entre as cargas fixas quando em solventes com constante dielétrica intermediária, que resulta em grande efeito de *swelling* na resina.

O presente conhecimento de solvatação iônica e associação em vários solventes é insuficiente para fazer predição sobre o efeito *swelling* de resinas de troca iônica em diferentes formas iônicas. Como regra, o procedimento é geralmente inverso, isto é, o comportamento de *swelling* das resinas é usado como evidência para deduzir a extensão de solvatação e associação na resina.

A diferença de pressão osmótica, a repulsão eletrostática e a tendência de solvatação não são as únicas forças que resultam em *swelling* da resina. Solventes não polares como o benzeno, promovem o efeito *swelling* da resina devido a forças de interação do tipo Van der Waals com constituintes orgânicos da matriz da resina ou com contra-íons orgânicos. Desta forma, deve-se esperar que a similaridade estrutural entre as moléculas de solvente e os constituintes orgânicos da matriz da resina favoreça o efeito de *swelling*. Por este fato, as resinas aniônicas de base forte possuem um efeito de *swelling* maior em álcool que em água, já que estas resinas carregam grupos iônicos fixos com substituintes orgânicos. A afinidade destes grupos por solventes orgânicos é relativamente maior. Ao mesmo tempo,

estes substituintes volumosos garantem uma considerável distância mínima entre o centro da carga fixa da resina e o contra-íon, favorecendo assim a dissociação mesmo em solvente com constante dielétrica relativamente baixa.

O grau de *crosslinking* de uma resina também pode influenciar no efeito de *swelling*, já que em resinas com menor grau de *crosslinking*, uma maior acessibilidade do solvente ao interior da resina é observada, assim o efeito de *swelling* nestes casos é maior.

A capacidade das resinas é definida como sendo o potencial que a resina tem de reter contra-íons, ou seja, o número de contra-íons equivalentes em um certo volume ou massa de resina. A capacidade de uma resina de troca iônica é constante, pois se baseia no princípio de que o contra-íon deve balancear um certo número de cargas fixas na resina. Esta característica das resinas é independente do tamanho da partícula, da forma e da natureza do contra-íon. A capacidade total de uma resina é a quantidade total de contra-íons que a resina é capaz de trocar. A capacidade de operação é a capacidade que pode ser utilizada em uma coluna de troca sob condições específicas selecionadas.

A dissociação dos grupos iônicos da resina é um fator muito importante e determinante da capacidade, já que para algumas resinas, nas quais ácidos ou bases fracas são grupos fixos ativos, em certas condições tais grupos podem não estar totalmente dissociados, não podendo desta forma ser balanceados por contra-íons, tornando-se grupos não ativos na resina e não contribuindo para a determinação da capacidade da resina.

HELFFERICH (1962) e DOFNER (1991) ainda destacam a importância dos efeitos da seletividade da resina de troca iônica. A seletividade é a seleção pela resina de um contra-íon em preferência a outro. Diversos fatores podem afetar a seletividade da resina de troca iônica:

- ✓ A valência do contra-íon, este efeito é puramente eletrostático. Como regra geral, os trocadores iônicos preferem contra-íons de alta valência. Esta preferência aumenta com a diluição da solução. Este efeito é explicado pelo potencial de Donnan, este potencial atrai contra-íons para o trocador iônico balanceando sua tendência de difundir na solução. A força com que o potencial de Donnan age no contra-íon é proporcional à carga iônica, por isso, contra-íons com alta carga são preferidos pelo trocador iônico;

- ✓ O efeito de *swelling* e solvatação iônica; o trocador iônico prefere os contra-íons com o menor volume equivalente solvatado. Esta tendência é consequência das propriedades elásticas da matriz e é mais forte quando a matriz é altamente tensa, em consequência a seletividade aumenta. A matriz da resina pode ficar em estado de alta tensão principalmente quando esta possui uma rede altamente *crosslinking* e sofre efeitos de *swelling*. Este efeito é aumentado com a diluição da solução, com o decréscimo da fração equivalente do íon menor e com a diminuição do grau de *crosslinking* da resina. A seletividade também aumenta com o aumento da diferença no volume equivalente dos contra-íons competidores.
- ✓ As interações específicas no trocador iônico também influem na seletividade. A solvatação do contra-íon, que nada mais é que a interação carga e dipolo entre o contra-íon e a molécula de solvente, é sem dúvida a interação mais comum no equilíbrio de troca iônica. Mas em muitos sistemas a seletividade resulta de outras interações, geralmente mais específicas. No trocador iônico pode-se ter interações do tipo formação de par de íons e pontes covalentes (forças eletrostáticas), que são as mais importantes interações e ocorrem entre o contra-íon e o grupo iônico fixo. O trocador iônico prefere os contra-íons que formam a interação mais forte de par de íons ou ponte covalente com o grupo iônico fixo. A atração eletrostática é outra interação que pode ocorrer entre os contra-íons e os grupos iônicos fixos, este tipo de interação não necessariamente envolve a formação de pontes químicas ou outros efeitos químicos específicos. Nesta interação os contra-íons simplesmente se localizam na vizinhança do grupo iônico fixo pela atração eletrostática entre cargas de sinais opostos. A força da atração eletrostática depende da carga iônica e da distância entre o contra-íon e o grupo iônico fixo. O efeito eletrostático favorece a preferência pelo contra-íon de maior valência e em muitos casos prefere o menor contra-íon. As interações de Van der Waals, também são outro tipo de interação específica que pode ocorrer entre o trocador iônico e o contra-íon. Estas interações não necessariamente envolvem o grupo iônico fixo. Em certos casos, a seletividade pode provir de forças de Van der Waals entre o contra-íon e a matriz da resina e de interações das moléculas do solvente com o contra-íon e a matriz da resina. O

equilíbrio de troca iônica é provavelmente afetado por estas interações se uma ou ambas espécies competidoras são íons orgânicos. Nestes casos, segundo HELFFERICH (1962), os trocadores iônicos preferem contra-íons com grupos orgânicos que se assemelham com a estrutura da matriz. Assim a força da interação aumenta com o aumento do tamanho do grupo orgânico do contra-íon, logo o trocador iônico prefere os contra-íons maiores que os menores.

OKADA (1997) cita o efeito de cada uma destas interações num estudo de cromatografia de troca aniônica em meio não aquoso visando definir as regras de solvatação na resina.

3.4.5 O COMPORTAMENTO DE TROCA IÔNICA EM MEIO NÃO AQUOSO

A troca iônica entre um sólido e uma solução só ocorre se certos requisitos forem atendidos, como os seguintes:

- ✓ Um solvente deve ser usado no qual a espécie a trocar é solúvel;
- ✓ Deve haver íons em ambos, solução e sólido, isto é, o soluto e o grupo funcional do sólido devem estar pelo menos parcialmente dissociados ou ionizados;
- ✓ Os íons devem estar livres para mover-se e trocar de lugar um com o outro. Isto requer uma estrutura porosa do sólido que deve ter ou uma camada cristalina aberta e rígida ou uma matriz elástica que é expandida por efeito de *swelling* quando na presença de solvente;
- ✓ Não deve ocorrer dissolução ou dissociação do sólido de troca iônica no solvente.

Com a água como solvente e o sólido que se classifica como trocador iônico essas condições são sempre alcançadas. Há outros solventes com alta constante dielétrica no qual eletrólitos podem se dissolver e dissociar e nos quais muitos dos trocadores iônicos comuns são estáveis. Estes solventes são: formaldeído, amônia anidro, etilenoglicol, metanol, etanol e acetona. Os três últimos, em particular, têm importância prática em troca iônica e podem ser utilizados com ou sem adição de água. A importância destes solventes encontra-se no fato de que certas substâncias, como, por exemplo, muitos dos ácidos orgânicos, serem mais dissociados quando na presença destes solventes do que em água. Em um certo

número de casos os solventes orgânicos podem ser usados para alcançar efeitos os quais não podem ser obtidos em meio aquoso.

A teoria da troca iônica básica é a princípio aplicável para qualquer solvente, mas a natureza do solvente afeta a solubilidade, dissociação e solvatação do soluto e o comportamento do trocador iônico, sendo que certas peculiaridades e efeitos secundários são mais pronunciados com solventes orgânicos do que com água.

Existem, de uma forma geral, 2 grupos de solventes, os que, como a água, dissociam-se e formam ânions e cátions que participam de trocas iônicas e os que, como o etanol, metanol, etc, não formam íons.

BODAMER e KUNIN (1953) mencionam que o comportamento de solventes não aquosos em resina de troca iônica depende da natureza da cadeia de carbono (matriz) da resina, assim como da sua porosidade e grau de *crosslinking*. Em meios não aquosos a transferência de massa é mais lenta que em soluções aquosas. A troca iônica ocorre mais rapidamente em solventes polares similares a água do que em solventes de baixa polaridade. Assim, o comportamento de resinas de troca iônica em um solvente pode ser predito pelo conhecimento da constante dielétrica do solvente, seu potencial ionizante e sua viscosidade, já que as propriedades dielétricas de um solvente influenciam no comportamento de *swelling* da resina, sendo também a viscosidade de um solvente uma característica muito importante, já que influi na difusão de muitas espécies químicas. Para avaliar a aplicabilidade de resinas de troca iônica em meio não aquoso é importante primeiro investigar algumas características básicas da resina, como o *swelling*, capacidade e seletividade, que são as características da resina de troca iônica que sofrem mais influência quando usado um solvente orgânico. Os solventes polares geram um *swelling* mais pronunciado que os meios não polares. Uma boa capacidade da resina é observada em solventes de hidrocarbonetos. A seletividade das resinas são diferentes em meio não aquoso ou em água.

Em sistemas de solvente orgânico a mobilidade dos contra-íons na resina é geralmente menor que em sistemas aquosos, já que o efeito de *swelling* é menos pronunciado nestes sistemas e interações eletrostáticas com cargas fixas são fortes, sendo que considerável adsorção de eletrólitos também ocorre junto ao processo de troca iônica.

Portanto a difusão das partículas pelo trocador iônico é relativamente baixa, já que o interior da resina não encontra-se suficientemente encharcado, sendo geralmente esta a etapa que oferece a maior resistência de velocidade para o processo. De uma forma geral, solventes que são bons agentes de *swelling* garantem alta velocidade de processo.

Uma situação particular é verificada quando a troca iônica é realizada com solvente orgânico aquoso, pois a resina acumula água em seus poros, assim a mobilidade do contra-íon na resina é relativamente alta, por causa da presença da água que garante um moderado efeito de *swelling* e dissociação iônica. Em muitos casos a velocidade de troca iônica pode ser consideravelmente aumentada pela adição de água ao solvente orgânico.

Para contra-íons que são considerados grupos iônicos grandes, a troca iônica geralmente limita-se à superfície do trocador iônico, dependendo da porosidade da resina relativa ao tamanho do contra-íon. Nestes casos, a capacidade da resina será pequena para estes íons. Para contra-íons muito grandes a velocidade de troca geralmente é controlada pela taxa de difusão na fase líquida.

Segundo GABLE e STROBEL (1956) e DORFNER (1991) há outros efeitos do uso de solventes não aquosos, como, por exemplo, no equilíbrio, principalmente quando interações específicas como formação de complexos estão envolvidas, já que a força e solubilidade dos complexos geralmente dependem da natureza do solvente. Em sistemas não aquosos o equilíbrio de adsorção pode ser considerado como uma distribuição do soluto entre 2 fases líquidas. Pois, uma vez que a água do solvente se acumula na resina, faz com que os eletrólitos hidrofílicos prefiram os poros líquidos aquosos do que a fase líquida mais orgânica externa, sendo responsável assim pela diferença na composição do solvente nas duas fases; no entanto, a distribuição do eletrólito dissolvido depende primeiramente das diferenças de solvatação e dissociação nas 2 fases e da interação com outros constituintes da resina. O uso de solventes não aquosos pode ainda exercer efeito sobre a adsorção de eletrólitos, a qual é maior na presença de solventes orgânicos e soluções não aquosas que na água, pois na presença destes solventes a associação e formação de par de íons são favorecidas na resina, reduzindo assim o potencial de Donnan de eletrólitos. A força de adsorção de um eletrólito também é consequência da solubilidade e solvatação do soluto no solvente. A possibilidade de reverter ou aumentar a seletividade das resinas por

adição ou uso exclusivo de solvente orgânico tem recebido grande atenção. Acredita-se que pela adição de solvente orgânico pode-se conseguir a separação de componentes orgânicos na resina.

Trabalhos com o objetivo de estudar o comportamento de troca iônica de íons orgânicos e inorgânicos em meio não aquoso têm recebido grande atenção, atualmente (OKADA, 1997 e 1998; ANASTHAS e GAIKAR, 1999 e 2001; GAIKAR e MAITI, 1996; ANTONIO DE LUCAS *et al.*, 1997a e 2001; MARCUS, 1973 citado por ANTONIO DE LUCAS, 1997b; IBA *et al.*, 1992; KAZUHIKO *et al.*, 1997). Todos os trabalhos citados sugerem a possibilidade da utilização de resina de troca iônica em meio não aquoso para promover uma nova separação para situações que são difíceis em meio aquoso.

3.4.6. O EMPREGO DAS RESINAS DE TROCA IÔNICA NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

Hoje em dia a utilização das resinas de troca iônica está bem estabelecida como uma operação unitária. As resinas vêm sendo cada vez mais utilizadas com aplicação em diferentes tipos de indústrias e áreas expandindo-se para além da purificação e desmineralização de água, que foi uma das primeiras e mais importantes aplicações das resinas de troca iônica.

Os processos nos quais a resina de troca iônica é empregada na indústria são diversos e podem ser classificados como (HARLAND, 1994):

- ✓ Purificação de íons;
- ✓ Separação;
- ✓ Recuperação.

Na indústria de alimentos pode-se encontrar as resinas de troca iônica sendo utilizadas em diversos processos, em meios aquosos e não aquosos. É o caso da indústria de refino de açúcar, no qual a resina é utilizada na inversão de sacarose, descalcificação, desmineralização e descoloração do açúcar, além da separação cromatográfica da frutose e glicose, segundo CUNHA (2003), MIERS (1995) e UTSUNOMIYA (1995).

Com relação à descoloração de açúcares, sabe-se que os compostos coloridos presentes no açúcar são geralmente caramelos, melanóides, polifenóis, etc, que se originam

ao longo do processo de produção. A extração dos pigmentos ocorre através da utilização de resinas aniônicas fortes de poliestireno, já que os compostos coloridos são na maioria aniônicos e com característica de ácido fraco, e sendo este tipo de resina hidrofóbica, os pigmentos tem maior afinidade pela resina (CUNHA, 2003).

Já na produção de açúcar de beterraba, devido ao alto teor de cálcio no açúcar, este pode incrustar nos evaporadores e diminuir a qualidade do produto. Resinas de troca iônica são utilizadas para substituir o cálcio por sódio, num processo chamado descalcificação do açúcar, utilizando geralmente resinas catiônicas fortes (CUNHA, 2003).

Há também estudos realizados nesta área de refino de açúcar, como o de OLIVEIRA (2000), que trabalhou no desenvolvimento de um sistema para descoloração de açúcar, RODRIGUES (1998) que estudou a inversão de açúcar utilizando resinas de troca iônica, RIBEIRO (1983) que estudou a imobilização da invertase em resinas de troca iônica para posterior utilização na inversão do açúcar em leito fixo, TAKEDA *et al.* (2002) que estudou a produção de açúcares utilizando-se resina de troca iônica e SCHOCH *et al.* (2002) que estudou a recuperação de açúcares de melaço utilizando resinas. Também RODRIGUES (2000) e KHAN (1996) estudaram a produção de xarope de açúcar invertido produzido a partir de resina de troca iônica. CARTIER *et al.* (1997) estudaram o refino de açúcar por floculação, utilizando resina de troca iônica e filtração em membrana. TIIHOHEN (1999) estudou a separação de D – xilose em resina de troca iônica.

A imobilização de enzimas como lactase e lipase, desmineralização de ácido orgânico, extração e recuperação de aminoácidos, polifenóis etc, remoção de cor e estabilização de sucos, são outros exemplos de aplicação das resinas de troca iônica no processamento de alimentos (MIERS, 1995; UTSUNOMIYA, 1995).

No processo de produção de ácido cítrico, as resinas de troca iônica são utilizadas na desmineralização e descoloração, já que o ácido é produzido a partir de açúcares de cana e milho que contém impurezas como ferro, sais orgânicos, etc, que conferem cor e diminuem a estabilidade do produto final. Na sua purificação resinas catiônicas fortes e resinas aniônicas fracas são utilizadas (CUNHA, 2003).

Resinas de adsorção são também muito utilizadas para remoção de cor e resíduos agrícolas de sucos, como, por exemplo, remoção de HMF de suco de maçã (CUNHA,

2003). Muitos outros estudos vêm sendo feitos com relação à utilização de resinas de troca iônica na indústria de alimentos para desacidificação de suco de frutas (EDWIN *et al.*, 2003; EDWIN *et al.*, 2002).

Uma outra aplicação da resina, muito estudada na indústria de alimentos atualmente, é a purificação e recuperação de ácido orgânico utilizando separação cromatográfica em resina de troca iônica (NAMPOOTHIRI *et al.*, 1999; OHTA *et al.*, 2003).

Também a separação cromatográfica de ácidos carboxílicos utilizando resinas de troca iônica vem sendo estudada (OHTA *et al.*, 2003; KAZUHIKO *et al.*, 1999; KLAMPFL *et al.*, 1997; TANAKA *et al.*, 1999).

A recuperação de ácidos orgânicos do caldo de fermentação utilizando resinas de troca iônica também é outra linha de estudo, como no caso do ácido láctico (CAO *et al.*, 2002; TONG *et al.*, 2004; MOLDES *et al.*, 2003) e do ácido cítrico (JIANLONG *et al.*, 2000).

As separações cromatográficas por resinas de troca iônica também vêm sendo estudadas para a purificação e recuperação de açúcares (MAEDA *et al.*, 2003; VIARD e LAMELOISE, 2003; GIACOBELLO *et al.*, 2000), purificação e recuperação de proteínas e enzimas (GERBERDING e BYERS, 1998; INDYK *et al.*, 1996; ANDREWS, 1976; NAVEH e TANG, 1996; WITT e SAUTER, 1996) e para determinação de cafeína, teobromina e teofilina (CHEN *et al.*, 1998).

Já estudos utilizando resinas de troca iônica para separação de ácidos graxos em cromatografia também vêm sendo feitos, conforme trabalhos de DEJARLAIS *et al.* (1983); ADLOF e EMKEN (1981); IBÁÑEZ GONZÁLEZ *et al.* (2001).

Estudos de remoção de potássio de mel utilizando resinas de troca iônica foram conduzidos por AZEREDO *et al.* (1998). A separação de I – fenilalanina por resina de troca iônica foram conduzidos por TAKAC *et al.* (1998). A determinação de ácido ascórbico por resina de troca iônica foi estudada por BARRALES *et al.* (1998).

A separação e purificação de proteínas e enzimas utilizando-se resinas de troca iônica também vêm sendo estudada (DEMIR *et al.*, 2001 e LING *et al.*, 2000), como na deaminação de glúten de farinha de trigo (NORIMATSU *et al.*, 2002).

Estudos envolvendo a utilização de resinas de troca iônica para separação de diferentes proteínas do leite também foram feitos por YE *et al.* (2000) e a purificação de enzimas do leite por ANDREWS (1976).

As resinas de troca iônica também estão sendo muito estudadas e utilizadas para remoção de metais de vinhos (BENITEZ *et al.*, 2002; KARADJOVA *et al.*, 2002; PALÁCIOS *et al.*, 2001; OHZEKI *et al.*, 1994).

Com isso, uma idéia da grande gama de aplicações das resinas de troca iônica na indústria de alimentos pode ser apresentada, refletindo assim a importância deste processo em diferentes áreas do setor alimentício.

3.5 ADSORÇÃO

A adsorção é a transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida. A utilização de uma fase sólida do tipo estrutura iônica, envolve tanto processos de adsorção física, como processo de troca iônica propriamente dito, que não deixa de ser de uma forma genérica um processo de adsorção também. No processo de adsorção as moléculas presentes na fase líquida movem-se para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície da fase sólida. As forças envolvidas na adsorção incluem as forças de Van der Waals e interações eletrostáticas que compreendem as interações de polarização, dipolo, etc. As forças de Van der Waals estão sempre presentes no processo de adsorção, quer seja física ou de troca iônica, enquanto as forças eletrostáticas são significantes apenas no caso de adsorventes como as resinas de troca iônica, que possuem uma estrutura iônica (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é um fenômeno de superfície, ocorrendo uma diminuição da energia livre superficial do sistema, sendo, portanto um processo espontâneo.

3.5.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Segundo HELFFERICH (1962), por mais de meio século o equilíbrio entre trocador iônico e solução tem sido objetivo de inúmeras investigações experimentais e teóricas. Muito estudo e conhecimento promoveram a base para a aplicação de vários modelos pelos

quais o comportamento de troca iônica pode ser predito. O equilíbrio pode ser fortemente afetado por diversos fatores, como tipo de solvente, grau de dissociação da resina e da solução, solvatação iônica, efeito de *swelling*, formação de complexo e outras interações específicas já descritas anteriormente.

O equilíbrio de troca iônica é alcançado quando um trocador iônico é colocado em uma solução eletrolítica contendo um contra-íon, o qual é diferente do íon presente no trocador iônico, havendo uma troca iônica de contra-íons B da solução, e o íon inicialmente no trocador iônico A é substituído pelo contra-íon da solução B. Este mecanismo está bem demonstrado na Figura 2 (vide item 3.4.2.).

A relação termodinâmica entre uma solução contendo espécies adsorvíveis e o adsorvente em contato com a solução no equilíbrio é a isoterma de adsorção. Esta relata as concentrações dos componentes na fase da solução com as concentrações destes na fase adsorvente, quando o sistema encontra-se em equilíbrio, ou seja, quando a taxa de adsorção e de dessorção são iguais para todos os componentes. As isotermas de adsorção são geralmente apresentadas na forma de modelos matemáticos, que levam em conta a adsorção nas resinas sem considerar interações e cujos parâmetros são obtidos por ajuste a dados experimentais, mas que também podem descrever o equilíbrio de troca iônica.

Vários modelos quantitativos para descrever o equilíbrio de troca iônica podem ser utilizados, segundo DORFNER (1991) e STREAT e CLOETE (1987). Os modelos mais comumente utilizados são as *Isotermas de adsorção*, conforme mencionado anteriormente, mas modelos utilizando Fator de separação e Coeficiente de distribuição também podem ser utilizados para descrever o equilíbrio.

As isotermas de adsorção são uma das melhores formas de descrever o comportamento de adsorção em meios porosos. Segundo BRUNAUER *et al.* (1940), 5 classes diferentes do comportamento das isotermas de adsorção quando em meio poroso podem ser observados, as quais refletem características diferentes do mecanismo de adsorção do soluto no meio poroso, como a adsorção química ou física, adsorção monocamada ou multicamada, etc.

Segundo PERRY E CHILTON (1973), as curvas de adsorção que são convexas para cima (segundo classificação de Brunauer) são as favoráveis à adsorção do soluto, e as que

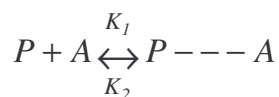
são côncavas para cima (segundo classificação de Brunauer) são as desfavoráveis à fixação do soluto. Estas denominações acima referem-se a etapa de adsorção, a denominação oposta vale para a etapa de dessorção.

Vários são os modelos matemáticos que podem descrever as isotermas de equilíbrio de troca iônica, dentre eles pode-se citar os modelos de Langmuir, de Freundlich, de Sips, etc (HIESTER *et al.*, 1963), sendo que os dois primeiros são os mais comumente encontrados na literatura para descrever o comportamento do equilíbrio de troca iônica (ANTONIO DE LUCAS *et al.* 1997b; ANASTHAS e GAIKAR 1999 e 2001; BARRETO JUNIOR *et al.* 2000; IBANEZ GONZALEZ *et al.*, 2001; CAO *et. al.*, 2002). A seguir estes modelos matemáticos de isotermas para sistemas com um componente adsorvido são apresentados.

✓ Isotermas de Langmuir

É um dos modelos mais utilizados para descrever o equilíbrio de fases. A equação de Langmuir é aplicada considerando as hipóteses de que as moléculas adsorvidas não interagem entre si e que a superfície interna do sólido é homogênea e possui número de sítios ativos finitos, sendo que em cada sítio apenas uma molécula pode ser adsorvida.

A equação de Langmuir é obtida considerando-se que entre os sítios ativos da resina e os íons trocáveis da solução ocorre uma reação de equilíbrio reversível. Assim assume-se uma reação como a indicada abaixo:



Onde P representa o íon trocável, A representa o sitio ativo da resina, P---A é o complexo íon trocável-resina, K_1 e K_2 são as constantes das taxas de adsorção e dessorção, respectivamente. Obtemos então para a taxa líquida de adsorção do íon trocável na resina a seguinte equação:

$$\frac{dq}{dt} = K_1 C (q_m - q) - K_2 q \quad (1)$$

Onde, q_m é a máxima capacidade de adsorção da resina (g soluto/ g resina seca), C é a concentração do íon trocável na solução (g soluto/ g solução) e q é a quantidade de íon trocável adsorvido por unidade de massa da resina (g soluto/ g resina seca).

No equilíbrio, quando $\frac{dq}{dt} = 0$, obtemos a equação de Langmuir, dada por:

$$q^* = \frac{q_m C^{*'}}{K_d + C^{*'}} \quad (2)$$

$$K_d = \frac{K_2}{K_1} \quad (3)$$

Onde, $C^{*'}$ é a concentração do soluto em equilíbrio na fase líquida (g soluto/ g solvente), q^* é a quantidade de soluto adsorvida em equilíbrio na fase sólida por unidade de massa do adsorvente (g soluto/ g resina seca), q_m é a quantidade máxima que pode ser adsorvida na fase sólida e K_d é a constante de dissociação. Para a isoterma de adsorção de Langmuir descrever uma isoterma favorável a adsorção do soluto, é necessário que $0 < K_d < 1$.

✓ Isoterma de Freundlich

Esta equação é considerada empírica. É possível interpretá-la teoricamente em termos de uma adsorção numa superfície energeticamente heterogênea. Esta isoterma não fornece um limite a capacidade de adsorção do material e é largamente empregada para pequenas faixas de concentrações e particularmente em soluções diluídas. A isoterma é representada por:

$$q^* = K_f . (C^{*'})^n \quad (4)$$

Para $n < 1$ obtém-se isotermas de adsorção favoráveis e para $n > 1$ isotermas desfavoráveis.

3.5.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O mecanismo de troca iônica é inerentemente um processo estequiométrico. Para que um contra-íon possa ser adsorvido, este tem que estar próximo aos sítios ativos da resina de modo que as forças atrativas não compensadas dos sítios ativos da superfície da resina possam interagir com os contra-íons. Assim, qualquer contra-íon que deixa o trocador iônico deve ser repostado por uma quantidade equivalente de outro contra-íon. Isto é uma consequência do requerimento da eletroneutralidade. O percurso dos contra-íons, inicialmente no seio da fase líquida, até atingirem os sítios ativos contidos no interior da resina, é composto por uma série de etapas de resistência à transferência de massa.

Para uma resina na forma de peletes, que possui uma distribuição de poros bimodal, isto é macroporos e microporos, pode-se identificar 5 passos de transferência de massa envolvidos no processo de troca iônica:

- ✓ Difusão do contra-íon através da solução para a superfície do trocador iônico;
- ✓ Difusão do contra-íon dentro da fase sólida;
- ✓ Reação entre o contra-íon e o sítio ativo da resina;
- ✓ Difusão do contra-íon deslocado do trocador iônico dentro da fase sólida;
- ✓ Difusão do contra-íon deslocado da superfície do trocador para a solução.

Em todos os casos estudados até hoje o passo determinante da velocidade do processo foi estabelecido como sendo a difusividade do contra-íon. Considerando que não existe escoamento de fluido dentro da partícula e que todo fluxo de massa dentro da partícula é devido à difusão, um fluxo espontâneo surge causado pela diferença entre os potenciais químicos dos íons.

Segundo HELFFERICH (1962) e KUNIN e MYERS (1952), a porosidade da resina, o tamanho do contra-íon e o tipo de solvente utilizado são características, que influenciam muito na velocidade do processo de troca iônica, ou seja, na difusão do contra-íon e, portanto, na etapa de transferência de massa considerada limitante para o processo.

Em geral, quando a etapa mais lenta da difusão é a difusão do contra-íon na solução externa, então o processo de transferência de massa é conhecido como transferência de massa controlada pela difusão no filme. Já quando a etapa mais lenta da difusão é a difusão

do contra-íon no interior dos poros da resina, o processo de transferência de massa é conhecido como transferência de massa controlada pela difusão no poro da partícula.

A relação que descreve o processo de transferência de massa, ou seja, a variação da concentração dos componentes da fase líquida com o tempo, é a curva de cinética. As curvas de cinética podem ser descritas por modelos matemáticos diferentes, que podem considerar como etapa limitante à transferência de massa tanto a difusão do contra-íon no filme, como no poro da partícula, assim como apenas uma destas sendo a etapa limitante à transferência de massa. Os parâmetros dos modelos matemáticos são obtidos por ajuste a dados experimentais.

A seguir um modelo matemático que descreve o comportamento de uma curva de cinética para sistemas com um componente adsorvido e que foi empregado no presente trabalho, é apresentado.

✓ **Modelo de transferência de massa, com a resistência à transferência controlada pela difusão nos poros do adsorvente**

Quando a difusão no filme é muito mais rápida que a difusão no poro da partícula de trocador iônico, então diferenças de concentração na fase líquida são igualadas instantaneamente, e a difusão no poro é a etapa que confere resistência à transferência de massa, sendo, portanto a etapa que controla a velocidade do processo. Os aspectos quantitativos da difusão no poro da partícula são mais complexos, pois a fase sólida interna é apenas parcialmente disponível como um meio de difusão. Uma grande fração do interior da resina é ocupada pela matriz do trocador, isto acarreta em impedimento estérico e caminhos de difusão tortuosos. Além disso, a migração de contra-íons é restrita a grupos iônicos fixos na matriz do trocador. Assim, impedimento estérico e interações iônicas resultam em cinética de difusão mais lenta no poro da partícula.

O comportamento acima descrito pode ser representado pela solução apropriada da equação de difusão transiente, que para uma partícula de adsorvente esférico com difusividade efetiva constante pode ser escrita na seguinte forma (KARGER e RUTHVEN, 1992):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{ef} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial q}{\partial r}) \quad (5)$$

Sendo as condições iniciais e de contorno:

$$\checkmark \quad t = 0, \quad C = C_0, \quad q(r < R_c, t) = q_0 = 0;$$

$$\checkmark \quad t \geq 0, \quad C_\infty \leq C(t)', \quad q(R_c, t) = q_m;$$

$$\checkmark \quad t \rightarrow \infty, \quad C(t)' = C_\infty, \quad q(r, t) = q_m;$$

$$\checkmark \quad \forall t, \quad \left. \frac{\partial q}{\partial t} \right|_{r=0} = 0.$$

Obtém-se a solução para a curva de cinética de adsorção transiente:

$$\frac{q(t)}{q_m} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{ef} t}{R_c^2}\right) \quad (6)$$

Para um sistema com volume finito de solução e resina, os balanços de massa para o soluto entre a solução e o adsorvente, no tempo t qualquer e no $t = \infty$, são:

$$C(t)' = C_o'' - \frac{m_{adsorvente}}{m_{solvente}} q(t) \quad (7)$$

$$C_\infty = C_o'' - \frac{m_{adsorvente}}{m_{solvente}} q_m \quad \text{ou} \quad \frac{m_{adsorvente}}{m_{solvente}} = \frac{C_o'' - C_\infty}{q_m} \quad (8)$$

Substituindo a equação 8 na equação 7, obtem-se:

$$\frac{C(t)' - C_o''}{C_\infty - C_o''} = \frac{q(t)}{q_m} \quad (9)$$

Substituindo a equação 9 na equação 6 e rearranjando:

$$\frac{C(t)' - C_{\infty}}{C_o'' - C_{\infty}} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_{ef} t}{Rc^2}\right) \quad (10)$$

Onde, $C(t)'$ é a concentração da solução no instante t (g soluto/g solvente), C_{∞} é a concentração no tempo $t = \infty$ (g soluto/ g solução), C_o'' é a concentração inicial da solução (g soluto/g solvente), D_{ef} é a difusividade efetiva (m^2/s), Rc é o raio da partícula (m).

Sendo C_{∞} estimada a partir do balanço de massa entre a solução e o adsorvente e a equação de equilíbrio de Langmuir no tempo $t = \infty$, em termos de base livre de soluto, conforme demonstrado abaixo:

$$C_{\infty} = C_o'' - \frac{m_{adsorvente}}{m_{solvente}} q_{\infty} \quad (11)$$

$$q_{\infty} = \frac{q_m C_{\infty}}{K_d + C_{\infty}} \quad (12)$$

Substituindo a equação 12 na equação 11, obtém-se a equação 13 de onde pode-se estimar o valor de C_{∞} :

$$C_{\infty} = C_o'' - \left(\frac{m_{adsorvente}}{m_{solvente}}\right) \frac{q_m C_{\infty}}{K_d + C_{\infty}} \quad (13)$$

Neste modelo, é considerado que não há resistência à adsorção nos sítios ativos da resina, o volume de solução é limitado (por isso ocorre a mudança na concentração da mesma com o tempo), a resistência à transferência de massa está no interior dos poros, não há resistência externa à transferência de massa (o sistema é suficientemente agitado), garantindo também a homogeneidade da solução, e que a concentração da solução em qualquer tempo, inclusive a menor concentração medida (C_{∞}), permaneça em uma faixa que gere $q(Rc, t) = q_m$ (constante). Isso significa considerar que em qualquer tempo após o tempo zero a superfície da partícula de adsorvente se satura imediatamente após o contato com a solução e permanece saturada, sendo que desta forma a resistência à transferência de massa está na difusão interna, nos poros do adsorvente, do soluto a partir da superfície

saturada. No desenvolvimento acima assume-se também que a concentração inicial da solução, C_o , é selecionada de forma a garantir que o equilíbrio final ocorre com a completa saturação da resina.

Assumido isso, o modelo acima proposto pode ser aplicado, sendo que a difusão do soluto nos poros do adsorvente é caracterizada pelo coeficiente de difusão efetivo, D_{ef} (m^2/s), que indica a mobilidade do soluto no meio governada pela interação soluto - meio, correspondendo a constante de proporcionalidade entre o fluxo difusional de um soluto e seu potencial de difusão (gradiente de concentração ou potencial químico). Em sistemas não ideais, a difusividade é comumente dependente da concentração (RUTHVEN, 1984). O conceito de difusividade efetiva surge pelo fato de se estar trabalhando em um meio sólido heterogêneo, devido à presença dos poros do adsorvente por onde ocorre a difusão.

Muitos trabalhos na literatura foram encontrados fazendo uso de modelos cinéticos similares ao acima descrito para descrever a cinética de adsorção em materiais adsorventes e resinas de troca iônica, podendo ser citados RUTHVEN e KAUL, 1993; NOLL *et al.*, 1983; LIU e RUTHVEN, 1996; RUTHVEN, 2000; BOUDY *et al.*, 2002; ANTONIO DE LUCAS *et al.*, 1997b; ANASTHAS e GAIKAR, 1999; GAIKAR e MAITI, 1996. Estes modelos assumindo somente resistência interna à partícula foram resolvidos para o caso de um coeficiente de distribuição constante do soluto entre as fases sólida e líquida, isto é, para a parte linear da isoterma de equilíbrio.

No caso da presente dissertação optou-se por trabalhar na região horizontal ($q(Rc,t) = q_m$) da isoterma, seguindo sugestão de TOBINAGA *et al.* (1991).

Alguns outros trabalhos, como os de AREVALO *et al.* (2000), CRUZ (1997) e ARAUJO (1996) trataram o processo de transferência de massa de forma mais detalhada, considerando, por exemplo, a resistência externa à partícula de adsorvente.

3.5.3 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Na indústria os processos de adsorção são geralmente realizados escoando o fluido continuamente pela coluna empacotada com o adsorvente. Deste modo é importante o estudo da dinâmica de colunas de adsorção em leito fixo. Neste caso a adsorção do soluto no adsorvente pode ser descrita pelas curvas de ruptura, obtidas experimentalmente.

A técnica de adsorção em leito fixo consiste da percolação de um leito empacotado em uma coluna vertical, por um fluido contendo o soluto que se deseja adsorver. No início da operação, todo o soluto é adsorvido, com sua concentração na saída sendo praticamente nula. A saturação da resina inicia-se no topo do leito, exatamente por onde a corrente líquida é alimentada; à frente de saturação migra com o tempo em direção ao fundo da coluna, por onde o líquido é retirado. A partir de um dado tempo a resina começa a se aproximar de sua capacidade máxima e o soluto que não foi adsorvido começa a sair no efluente (início da ruptura), sendo que a adsorção na coluna a partir deste ponto vai tornando-se menos eficiente. Quando o ponto de ruptura é atingido, o fundo do leito ainda não chegou à saturação completa, sendo algum soluto adsorvido pela resina. Assim que a resina atinge sua capacidade máxima (saturação), o soluto passa diretamente através do leito e a concentração de soluto na saída torna-se igual à da entrada. Segundo HELFFERICH (1962) a composição do efluente e sua mudança com o tempo dependem das propriedades do trocador iônico (forma iônica, capacidade, grau de *crosslinking*, etc), da concentração da solução de alimentação e das condições de operação da coluna (vazão de alimentação, temperatura, etc), assim como do comportamento do equilíbrio e cinético.

Para caracterizar a curva de ruptura geralmente escolhem-se duas concentrações, a concentração de ruptura e a concentração de exaustão. Estas duas concentrações são arbitrárias e normalmente considera-se que a concentração de ruptura seja 10 % da concentração de alimentação e a concentração de exaustão 90 % ou 100 % da concentração de alimentação (BELTER *et al.*, 1988).

A capacidade de ruptura ou capacidade utilizada da coluna, caracterizada como a quantidade de soluto adsorvido até o ponto de ruptura, é menor que a capacidade total da coluna. A capacidade total da coluna é dada pela capacidade de troca iônica do trocador iônico e pelo volume do leito. Já a capacidade de ruptura, em contraste, depende da natureza do processo e das condições de operação. A capacidade efetiva utilizada da coluna, caracterizada como a quantidade de soluto efetivamente adsorvido na coluna, até a saturação, pode ser menor ou até igual à capacidade total da coluna, uma vez que esta capacidade é dependente tanto das características do trocador iônico e do leito quanto das condições de operação e processo.

Assim, da análise de uma curva de ruptura típica, como a apresentada na Figura 3, podem ser obtidas informações quanto ao desempenho de operação da coluna, como, a capacidade efetiva utilizada da coluna, que para uma dada concentração de entrada é igual à área acima da curva de ruptura ($A1 + A3$), a quantidade de soluto remanescente no efluente, que é igual a área abaixo da curva e a capacidade de ruptura da coluna que é representada pela área $A1$, hachurada na Figura 3. A partir da curva de ruptura, SRIDHAR *et al.* (1994) também definem 2 eficiências, com propósito de comparação:

- ✓ Eficiência de recuperação do soluto, $\epsilon_r = A1 / (A1 + A2)$
- ✓ Eficiência de utilização do leito, $\epsilon_f = A1 / (A1 + A3)$

Sendo

$A1$ = a capacidade utilizada da coluna ou de ruptura (área acima da curva até o ponto de ruptura)

$A2$ = quantidade de soluto que sai no efluente (área abaixo da curva até o ponto de ruptura)

$A3$ = capacidade da coluna não utilizada (área acima da curva após a ruptura)

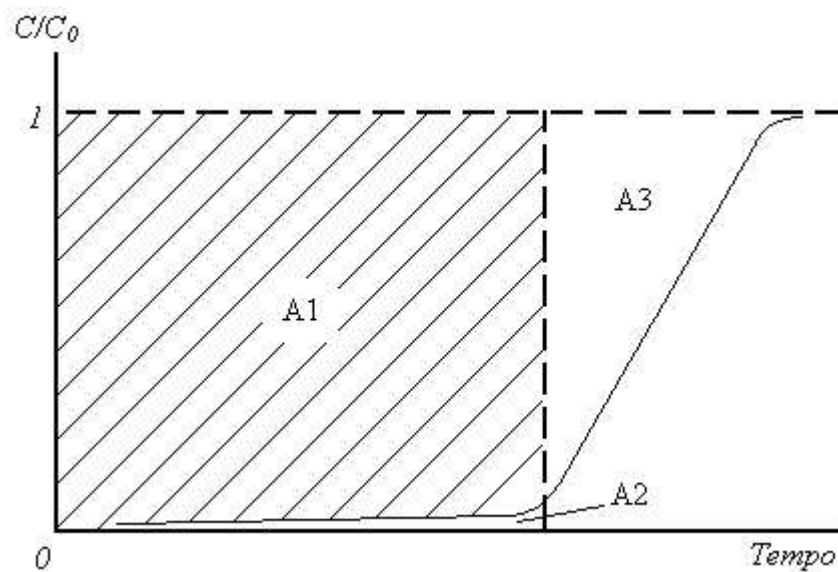


Figura 3 – Curva de ruptura com as áreas para cálculos das eficiências

Desta forma, uma capacidade utilizada máxima da coluna é obtida quando a curva na região de ruptura é vertical, pois nesta situação a capacidade utilizada máxima obtida é

igual à capacidade efetiva utilizada da coluna. Sendo que apenas nesta situação tanto a eficiência de recuperação quanto à de utilização serão de 100 % ao longo de todo o processo de operação da coluna. É importante mencionar que geralmente em sistemas reais esta situação não ocorre, já que o processo de operação em coluna sofre influência de fatores diversos, que normalmente impedem que se alcance eficiência de 100 %.

Segundo HELFFERICH (1962), a forma da curva na região de ruptura, depende do equilíbrio, velocidade de troca iônica e das condições de operação. Assim, quanto maior for a preferência do trocador iônico pelo íon da solução de alimentação, mais vertical será a curva. Pois se a afinidade é grande, poucas “camadas” de resina para troca são requeridas. Segundo FOUST (1982), o coeficiente angular da curva também é uma função da velocidade de adsorção, sendo que um soluto que é adsorvido muito rápido, ou seja, que possui um processo de troca iônica rápida, resulta em uma curva quase vertical. Neste caso o equilíbrio local é atingido em cada instante, ou seja, há tempo para que ocorra a troca iônica, ao mesmo tempo em que ocorre a mudança de concentração na solução e a frente de saturação na coluna propaga-se pelas camadas de resina. O processo de troca iônica pode ser aumentado se trocadores com tamanhos de partícula pequenos, que resultam em alta resistência de escoamento pela resina, forem utilizados, assim como trocadores com baixo grau de *crosslinking*, que resultam em efeitos de *swelling* mais pronunciados e tornam, portanto, a difusão e acesso ao interior dos poros mais fáceis. No entanto, devido este efeito uma capacidade menor da resina é obtida e uma maior movimentação da frente de saturação é observada. A operação a elevadas temperaturas, também pode promover o aumento da troca iônica, uma vez que pode diminuir a seletividade ou promover reações químicas indesejáveis.

Quanto menor for a velocidade de movimentação da frente de saturação na coluna, mais vertical é a curva. Menores velocidades de movimentação da frente de saturação na coluna são obtidas se a vazão de alimentação e a concentração da solução forem diminuídas. Um aumento na altura da coluna (para um mesmo diâmetro), pode aumentar tanto a capacidade de ruptura como a capacidade total utilizada de troca iônica. Um maior raio da coluna, para um mesmo volume de leito e vazão, pode melhorar a utilização da

coluna, porém a resistência ao fluxo é grande neste caso. Colunas com diâmetros pequenos geram pior distribuição de fluxo devido a efeitos da parede.

Tamanhos de partículas uniformes assim como empacotamento regular auxiliam na obtenção de boas curvas de ruptura.

Nos sistemas reais em coluna, a resposta de saída é geralmente dispersa como resultado de efeitos combinados de dispersão axial e resistência à transferência de massa. Desta forma, o comportamento de equilíbrio assim como da cinética também influenciam na forma da curva de ruptura. Segundo RUTHVEN (1984), quanto mais favorável é o equilíbrio de remoção de um componente ou menor é o efeito combinado da resistência externa à transferência de massa e da dispersão axial (sendo que para curvas mais íngremes o efeito da resistência à transferência de massa predomina e nas menos íngremes o efeito da dispersão axial predomina), menor é o tempo requerido para alcance da saturação (região da curva constante), maior é o tempo requerido para alcance do ponto de ruptura e mais vertical é a curva de ruptura.

Foram encontrados diversos trabalhos na literatura que estudaram o comportamento de resinas em coluna através da obtenção de curvas de ruptura. CRUZ (1997), realizou um estudo comparativo entre coluna de leito fixo e leito expandido, ARAÚJO (1996), também realizou um estudo comparativo entre coluna de leito fixo e fluidizado, sendo que nos dois casos tanto a variação da altura do leito como a concentração inicial de alimentação exerceram influência na capacidade de adsorção pela resina (alcance do tempo de ruptura e saturação). Estes autores concluíram que para determinadas condições o leito fixo mostrou-se melhor e para outras o leito fluidizado.

ANTONIO DE LUCAS *et al.* (1997a) estudaram o efeito da variação da vazão e altura do leito na capacidade de remoção de potássio de sistemas com água – metanol – poliol. GAIKAR e MAITI (1996) também estudaram os efeitos da vazão e concentração de alimentação na remoção de ácido naftalênico por resina em coluna, verificando grande influência destes dois parâmetros na capacidade da coluna remover o soluto. CAO (2002) estudou o efeito do pH e da concentração inicial de ácido láctico no mosto de fermentação sobre a recuperação de ácido láctico por resina em coluna.

CAPÍTULO 4

MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 REAGENTES

4.1.1.1 ÁCIDO OLÉICO

O ácido oléico utilizado neste trabalho foi o ácido oléico comercial da Merck. Este ácido oléico foi caracterizado por cromatografia gasosa de metil-ésteres de ácidos graxos, de acordo com procedimento oficial da AOCS (método oficial AOCS 1-62, 1997), em duplicata. A composição do ácido oléico obtida é apresentada na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Composição do ácido oléico comercial utilizado.

símbolo	Ácido graxo	M ^b (g.mol ⁻¹)	% molar	% massa	
M	Mirístico	C14:0 ^a	228.38	0.55	0.45
P	Palmitico	C16:0	256.43	5.89	5.39
S	Estearico	C18:0	284.48	1.57	1.59
O	Oléico	C18:1	282.47	80.18	80.76
Li	Linoleico	C18:2	280.45	11.81	11.81

^a em Cx : y, x = número de carbonos, e y = número de duplas ligações, ^b M = massa molecular

A massa molecular média calculada a partir da composição acima obtida, foi de 280,43 g/ gmol, sendo este valor utilizado nos cálculos de acidez. O ácido oléico utilizado foi mantido acondicionado em freezer.

Este ácido graxo foi escolhido para compor os sistemas graxos modelo, por ser o ácido presente em maior quantidade nos óleos vegetais.

O ácido oléico possui fórmula molecular C₁₈H₃₄O₂, e sua estrutura é representada na Figura 4:



Figura 4 – Estrutura química do ácido oléico.

4.1.1.2 ÓLEO DE FARELO DE ARROZ

O óleo de farelo de arroz empregado neste trabalho foi o óleo da marca BlueVille. O óleo utilizado foi mantido acondicionado em freezer.

Optou-se pelo óleo de arroz em função das dificuldades já mencionadas sobre o seu refino pelos métodos usuais e por possuir várias propriedades funcionais.

4.1.1.3 SOLVENTE

O solvente empregado neste trabalho foi o etanol. Nos ensaios de equilíbrio utilizou-se o etanol anidro e azeotrópico da Merck. Soluções de etanol com diferentes teores de água foram preparadas a partir destes reagentes, segundo metodologia descrita em 4.2.2.1.

Nos ensaios cinéticos e em coluna o etanol azeotrópico da Ecibra foi utilizado.

Todos os solventes utilizados tiveram sua umidade determinada por titulação Karl Fisher, segundo metodologia descrita em 4.2.1.2.

4.1.1.4 γ - ORIZANOL

O composto nutracêutico utilizado neste trabalho foi o γ - orizanol comercial da Tsuno Rice Fine Chemicals. Este nutracêutico foi utilizado para compor o sistema graxo modelo do estudo em leito fixo, já que é um dos principais constituintes funcionais do óleo de farelo de arroz. O γ - orizanol foi mantido acondicionado em freezer.

Ele é uma mistura de álcoois triterpênicos e fitosteróis esterificados com ácido ferúlico, sendo que o peso molecular aproximado destes componentes gira em torno de 602 g/gmol, com fórmula química aproximada $C_{40}H_{58}O_4$, podendo ser representado estruturalmente como exemplo pelo componente cicloartenil ferulato (MERCK, 1996; XU e GODBER, 1999):

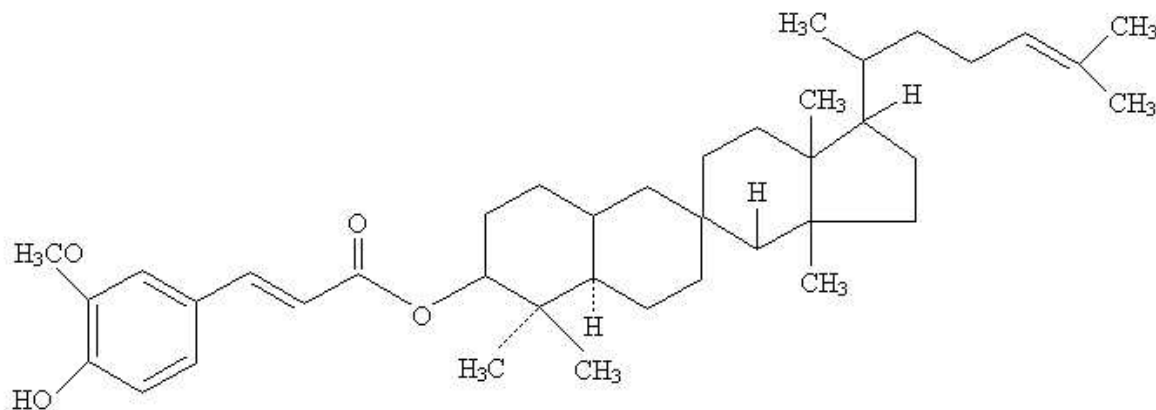


Figura 5 – Estrutura química do cicloartenil ferulato.

4.1.1.5 RESINAS DE TROCA IÔNICA

Diferentes tipos de resinas de troca iônica foram testadas neste trabalho, a fim de se selecionar a de melhor desempenho para a realização dos estudos. Todas as resinas utilizadas foram doadas pela Rohm & Haas. A Tabela 2 apresenta os diferentes tipos de resinas testadas, segundo suas características.

Tabela 2 – Características das resinas testadas.

Adsorvente	Tipo	Grupo funcional	Área superficial (m ² /g)	Tamanho de poro (Å)	Tamanho de partícula (mm)	Concentração de sítios ativos (eq/L)
Amberlyst A 26 OH	Aniônica forte	amônio quaternário RCH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺ OH ⁻	30	290	0,56 -0,70	> 0,80
Amberlyst A 21	Aniônica fraca	amino terciário RCH ₂ N(CH ₃) ₂	35	110	0,49 -0,69	> 1,30
Amberlite XAD 4	adsorção	Sem grupo funcional	750	640	0,49 -0,69	Sem sítios ativos

Todas as resinas testadas possuem matriz hidrofóbica e macroreticular de estireno-divinilbenzeno.

4.1.2 EQUIPAMENTOS

Um banho termostático digital (COLE PARMER, modelo 1201-15) foi utilizado nos ensaios de equilíbrio. Balança analítica eletrônica (ADAM, modelo AAA200) e balança semi-analítica eletrônica (MARTE, modelo AS 2000), foram utilizadas para a preparação das soluções e pesagens em geral. Termômetro padrão com precisão 0,1°C (INCOTERM), foi utilizado para controle de temperatura nos ensaios de equilíbrio. Bureta automática (METROHM, modelo Dosimat 715), pHmetro (COLE PARMER, modelo 5986-50) e titulador automático, Titroline Easy, da Schott, foram utilizados para as análises das amostras por titulação. Agitador magnético IKA-WERKE, modelo D 79219, foi utilizado para os ensaios cinéticos. Bombas peristálticas (COLE PARMER MASTERFLEX, modelos 7521-40 e 7553-60), foram empregadas para os ensaios em coluna e de equilíbrio. Titulador Karl Fisher (METROHM, modelo 701 Kf Titrino e 703 Ti Stand) foi utilizado para determinação do teor de água. Espectrofotômetro de UV/visível (PERKIN ELMER, modelo Lambda 40) foi utilizado na determinação da concentração de γ - orizanol.

4.1.3 VIDRARIA

Células de equilíbrio encamisadas de 50, 200 e 500 ml, foram utilizadas para os ensaios de equilíbrio. Colunas de vidro (dimensões 66,5 cm x 4,5 cm, ACE GLASS INC.), foram utilizados para os ensaios em coluna e béqueres de 1L para os ensaios cinéticos. Béqueres de diferentes volumes, Placas de petri, erlenmeyers, balões volumétricos, também foram utilizados nos ensaios.

4.2 MÉTODOS

Uma metodologia adequada e específica para a realização assim como para a análise dos ensaios foi formulada para cada etapa de estudo.

4.2.1 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.2.1.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO OLÉICO

Para todos os estudos, a concentração dos ácidos graxos livres nas amostras, calculadas como ácido oléico, foi determinada por titulação com hidróxido de sódio (NaOH), a partir da metodologia da AOCS (Método oficial da AOCS Ca 5 a - 40, 1997) adaptada para a determinação de acidez nas soluções alcoólicas. A metodologia empregada nos estudos cinéticos e em coluna, é descrita a seguir.

Cerca de 1,0 a 2,5 g de amostra foi pesada e dissolvida em cerca de 50 ml de etanol azeotrópico previamente neutralizado com solução de hidróxido de sódio em presença de fenolftaleína. Esta solução foi titulada com solução padronizada de NaOH, em presença de fenolftaleína e sob agitação constante, até a viragem do indicador. Soluções de NaOH de 0,1 N ou 0,01N foram utilizadas, dependendo da concentração da amostra.

A concentração mássica de ácido graxo livre presente foi calculada segundo a equação:

$$\% \text{ acidez livre} = \frac{\text{vol.NaOH(ml)} \times \text{conc.NaOH(N)} \times \text{MM}_{\text{ácido}} \text{ (g/gmol)}}{10 \times m_{\text{amostra}} \text{ (g)}} \quad (14)$$

Onde $MM_{ácido}$ é a massa molecular média do ácido oléico comercial da Merck utilizado nos estudos, calculado como $280,43 \text{ g.gmol}^{-1}$. Todas as análises foram realizadas no mínimo em triplicata.

Para estas determinações uma Bureta automática (METROHM, modelo Dosimat 715) foi utilizada. O NaOH utilizado nas determinações foi preparado segundo metodologia descrita em MORITA e ASSUMPÇÃO, (1972) e padronizado sempre antes de cada determinação com biftalato de potássio.

Para os estudos de equilíbrio, uma metodologia semelhante a descrita acima, porém com algumas particularidades específicas, foi desenvolvida. Esta metodologia é descrita a seguir.

Para as determinações neste caso, um titulador automático, Titroline Easy, da Schott, foi utilizado, o qual é capaz de medir teores de acidez muito baixos, sendo estimado um limite de detecção para o aparelho sob condições extremas de $3,8 \times 10^{-6} \text{ g ácido/g}$ solução, ou seja, de 3,8 ppm. Assim, a partir da observação de alguns testes feitos neste titulador, com as amostras retiradas de um dos ensaios, pode-se estabelecer adequadamente a quantidade de amostra a ser utilizada nas titulações, a normalidade da solução de NaOH e a diluição adequada com etanol, para que uma boa medida fosse feita.

A seguir é apresentada a Tabela 3, com as condições apropriadas para a titulação de cada amostra dos ensaios de equilíbrio.

Tabela 3 - Condições das análises

Concentração da solução inicial (%) em massa	Volume da célula de equilíbrio (ml)	NaOH (N)	Diluição com etanol (ml)	Massa de amostra utilizada (g)
*De 4,2 a 5,7	200	0,001	-	37
**De 6,0 a 7,6	52	0,0025	20	10
***De 8,0 a 9,0	52	0,01	30	1,5

* intervalos de 0,3 entre as concentrações.

** intervalos de 0,2 entre as concentrações.

*** intervalos de 0,5 entre as concentrações.

As amostras dos ensaios de equilíbrio foram então tituladas conforme especificações descritas na Tabela 3, segundo os mesmos cuidados e procedimentos da metodologia anteriormente descrita para os ensaios cinéticos e em coluna. Porém como o equipamento utilizado nas determinações de acidez dos ensaios de equilíbrio é automático e programado com o indicador fenolftaleína, a utilização desta não se fez necessária. A concentração de ácido oléico foi determinada pela equação 14, conforme descrito anteriormente.

4.2.1.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA

A determinação do teor de água no solvente foi feita segundo o método Karl Fisher. A partir da metodologia oficial da AOCS (método oficial AOCS Ca 2e-84, 1997) para determinação de água em óleos vegetais, adaptou-se um procedimento para a determinação de água das soluções alcoólicas. Para estas determinações utilizou-se um titulador Karl Fisher automático da Metrohm (modelo 701 Kf Titrino e 703 Ti Stand). As medidas foram realizadas no mínimo em triplicata.

4.2.1.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE γ -ORIZANOL

A quantidade de γ -orizanol foi determinada por espectrofotometria, como sugerido por SEETHARAMAIAH e PRABHAKAR (1986). A partir desta metodologia, adaptou-se um procedimento específico para a determinação de γ -orizanol nas soluções alcoólicas. Uma varredura da solução de γ -orizanol em heptano em toda faixa do espectro UV-Visível mostrou que o comprimento de onda característico onde ocorre a máxima absorção é $314,6 \pm 2$ nm. A partir de uma curva de calibração (do tipo $y = a * x$, onde y é a absorbância, x é a concentração em $\mu\text{g/ml}$, e a é o coeficiente angular da reta) construída com solução de concentrações conhecidas de γ -orizanol em heptano no comprimento de onda de máxima absorção (RODRIGUES, 2004), pode-se quantificar a concentração de γ -orizanol nas amostras. Para a análise, cerca de 0,08 g de amostra foi pesada em balança analítica (SARTORIUS, modelo A200 S) e diluída com heptano em balão volumétrico até 5 ml. Posteriormente a solução foi transferida para cubetas de 1 cm de caminho ótico, sendo a leitura da absorbância feita a $314,6 \pm 2$ nm contra o branco. O programa utilizado foi o UVWINLAB, e o método foi o DEGCOL.MCO.

O conteúdo de γ -orizanol foi calculado utilizando a seguinte equação:

$$\% (\gamma - orizanol) = \frac{\text{absorbância}}{10000} \times \frac{5}{a \times m} \quad (15)$$

onde:

m = massa da amostra em gramas

a = coeficiente angular da curva de calibração

absorbância = $3,4610 \times 10^{-2} \times \text{concentração } (\mu\text{g/ml})$

Desta forma foi possível obter o teor de γ -orizanol nas amostras em cada tempo.

4.2.1.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL DE SOLVENTE

Esta determinação nos mostra qual o teor total de solvente presente nas amostras das soluções inicial e das alíquotas removidas na saída da coluna. O teste de teor total de solvente foi feito no mínimo em triplicata. O procedimento de análise é descrito a seguir.

Placas de petri com aproximadamente 1 grama das amostras foram pesadas e levadas à estufa sob vácuo, por cerca de 24 horas. Com isso o solvente é volatilizado e apenas óleo + ácido graxo + nutracêutico restaram nas placas que foram pesadas novamente. Deste modo a quantidade de solvente na amostra de saída é contabilizada da seguinte forma:

$$\% \text{ solvente total} = \frac{m_{\text{amostra inicial}} - m_{\text{amostra final}}}{m_{\text{amostra inicial}}} \quad (16)$$

4.2.1.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO

Esta determinação nos mostra se o óleo também foi adsorvido na resina. O teste de teor de óleo foi feito no mínimo em triplicata, com a solução inicial e as alíquotas removidas na saída da coluna. Comparando-se o teor de óleo inicial e os de saída pode-se ter a porcentagem de óleo adsorvido pela resina em cada tempo, podendo ser feita também uma curva de ruptura para o óleo, a fim de verificar se a presença de triglicerídeo influi na adsorção de ácidos graxos livres pela resina e o quanto este triglicerídeo é adsorvido na resina.

A partir da análise de acidez e de nutracêutico nas amostras de saída da coluna, pode-se contabilizar o teor de ácido graxo e teor de nutracêutico respectivamente nas amostras. Assim, também com a análise de teor total de solvente nas amostras de saída, pode-se por diferença obter a % de óleo nas amostras:

$$\% \text{ de óleo} = 100 - (\% \text{ solvente total} + \% \text{ ácido graxo} + \% \text{ nutraceutico}) \quad (17)$$

4.2.1.6 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE E DO TEOR DE ALCÓOL ADERIDO À RESINA

Para a determinação do teor de umidade original da resina (antes do acondicionamento) e do teor de álcool aderido a resina (após o acondicionamento), utilizou-se o método sugerido pelo manual de laboratório da Rohm & Haas, descrito a

seguir. Cerca de 3 a 5 gramas de resina foram pesados em placas de petri previamente taradas. As amostras foram então levadas para estufa a 110 °C por pelo menos 8 horas. As determinações foram feitas em triplicata. Após este tempo as amostras foram pesadas novamente e o teor de álcool na resina pode ser determinado por diferença:

$$m_{\text{resina úmida}} - m_{\text{resina seca}} = m_{\text{álcool na resina}} \quad (18)$$

Sendo que a umidade na resina em base úmida é determinada por:

$$umidade (UBU) = \frac{m_{\text{álcool na resina}}}{m_{\text{resina úmida}}} \quad (19)$$

Esta umidade foi então utilizada no balanço de massa para determinação da massa de resina seca utilizada nos ensaios.

O teor de umidade determinado após o acondicionamento nos diferentes etanóis girou em torno de $(83,0 \pm 0,3)$ a $(84,0 \pm 0,1)$ % de umidade em base úmida em massa.

Da mesma forma como descrito acima, o teor de umidade da resina original sem nenhum acondicionamento, também foi determinada em triplicata, sendo obtido o valor de $73,66 \pm 0,12$ % de umidade em base úmida em massa.

4.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.2.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES ALCOÓLICAS

As soluções de etanol com diferentes teores de água foram preparadas gravimetricamente a partir de etanol anidro ou azeotrópico da Merck, com adição de água bi-destilada e deionizada. O teor final de água foi também confirmado por titulação Karl Fisher conforme metodologia descrita no item 4.2.1.2, sendo os valores médios obtidos, apresentados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4- Teores de água no etanol utilizado nos ensaios de equilíbrio

Etanol anidro Merck	0,57 % \pm 0,01
Etanol preparado	3,09 % \pm 0,06
Etanol azeotrópico Merck	7,06 % \pm 0,03
Etanol preparado	9,03 % \pm 0,04
Etanol preparado	14,64 % \pm 0,27

Os teores de água utilizados procuraram abranger uma faixa nas quais foram observados estudos de extração líquido-líquido para refino de óleos vegetais.

Vale destacar que a preparação acima descrita foi realizada apenas para os ensaios de equilíbrio, sendo que os demais estudos de cinética e em coluna utilizaram apenas etanol azeotrópico da Ecibra (o qual também teve seu teor de água determinado por Karl Fisher, sendo em média de $(5,72 \pm 0,06)$ % em massa).

4.2.2.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES MODELO

Para os ensaios de equilíbrio, as diferentes soluções alcoólicas contendo ácido oléico foram preparadas gravimetricamente, empregando etanol com diferentes teores de água previamente preparado, ácido oléico comercial da Merck e balança analítica eletrônica (SARTORIUS, modelo A200 S).

Para os ensaios cinéticos e em leito fixo a preparação dos sistemas modelos, de diferentes concentrações, também foram preparados gravimetricamente, empregando-se etanol azeotrópico da Ecibra, ácido oléico comercial da Merck e Balança semi-analítica eletrônica (MARTE, modelo AS 2000). Em um dos ensaios em leito fixo, uma solução modelo foi preparada contendo etanol azeotrópico da Ecibra, óleo de farelo de arroz da BlueVille, ácido oléico comercial da Merck e γ - orizanol comercial da Tsuno Rice Fine Chemicals.

Todas as soluções foram preparadas imediatamente antes da realização de cada ensaio, para que o mínimo de alteração na composição da solução preparada pudesse ocorrer.

4.2.2.3 PREPARO DAS RESINAS

Antes da utilização nos ensaios, as resinas eram ativadas. Para a ativação, primeiramente estas foram embebidas e mantidas em contato com água bi-destilada e deionizada para a ativação de seus grupos ativos, esta também foi a forma recomendada para armazenamento da resina. Quando utilizadas nos ensaios, estas foram lavadas com o auxílio de uma peneira, com o etanol a ser utilizado no ensaio para o preparo das soluções. Em seguida a resina era embebida por 30 minutos no mesmo solvente (sem acidez) a ser utilizado no ensaio para o seu acondicionamento.

4.2.2.4 TESTES PRELIMINARES DAS RESINAS

Testes com 3 tipos de resinas diferentes (aniônica forte, aniônica fraca e de adsorção) foram inicialmente conduzidos em sistemas em batelada agitado a fim de selecionar a resina com melhor desempenho na remoção de ácidos graxos livres. Os 3 tipos de resinas empregadas neste teste estão descritas no item 4.1.1.5.

Os ensaios foram conduzidos em células de equilíbrio hermeticamente vedadas e encamisadas de 52 ml, às quais uma proporção em massa de resina úmida/ solução de 1/3 foi adicionada. Os ensaios foram realizados um por vez e a célula utilizada foi acoplada a um banho termostático a 25 °C. Uma solução contendo 7 % em massa de acidez inicial e preparada com etanol azeotrópico (Ecibra) foi utilizada nos ensaios. A agitação na célula foi promovida por recirculação de solução com bomba peristáltica.

O banho termostático foi ligado antes que o ensaio tivesse início para que a temperatura do banho fosse estabilizada. Após 30 minutos embebida em etanol a resina foi adicionada a célula, por diferença, tomando-se o cuidado para remoção do excesso de líquido da resina. Logo após, a solução preparada e com concentração inicial conhecida foi adicionada por diferença à célula. A célula foi então tampada, vedada e a agitação ligada para que o ensaio fosse iniciado. As células possuíam tampas e eram bem vedadas para se evitar a evaporação da solução. Cada ensaio durou 5 horas (tempo de equilíbrio estimado experimentalmente, conforme descrito em 4.2.2.5, após este tempo toda solução foi removida com auxílio de uma seringa e armazenada em frascos de 50 ml vedados, que

foram acondicionados em geladeira para análise do teor de acidez por titulação. Este procedimento foi adotado para os ensaios com os 3 tipos de resinas diferentes. As amostras tiveram o teor de acidez determinado conforme descrito no item 4.2.1.1.

Foi selecionada a resina que deixou uma menor acidez na solução após o equilíbrio, ou seja, a de melhor desempenho para a remoção de ácidos graxos livres. Como era esperado a resina aniônica forte foi a de melhor desempenho, sendo esta a resina utilizada nos demais estudos.

4.2.2.5 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO

Um teste inicial foi realizado a fim de se estimar o tempo requerido para atingir o equilíbrio nos ensaios em batelada. Sendo estimado o tempo mínimo para o alcance do equilíbrio, os ensaios foram então conduzidos sempre por tempo maior como garantia de alcance do mesmo. Este teste inicial foi conduzido de maneira semelhante ao ensaio descrito no item 4.2.2.4, sendo que neste ensaio, uma solução contendo 15 % em massa de acidez inicial foi utilizada. Amostras de 5 ml cada foram retiradas com auxílio de uma seringa após 180, 210, 240, 270 e 300 minutos de ensaio. As amostras analisadas tiveram o teor de acidez determinado conforme descrito no item 4.2.1.1. Neste estudo inicial foi verificado que após 3 horas de ensaio o equilíbrio já havia sido atingido. No entanto, como forma de garantia um tempo de ensaio de 5 horas foi estipulado para os outros experimentos de equilíbrio.

Logo, experimentos em batelada foram realizados para o estudo do equilíbrio de troca iônica em sistemas graxos (etanol + ácido oléico) com resina de troca iônica.

Nos estudos de equilíbrio, diferentes condições de temperatura e de teor de água no etanol foram estudadas, sendo estas: 0,57 %, 3,09 %, 7,06 %, 9,03 % e 14,64 % de água e 25°C e 7,06 % de água e 40°C. Os ensaios foram conduzidos em células de equilíbrio hermeticamente vedadas e encamisadas de 52 ou 200 ml de volume. Um procedimento experimental semelhante ao empregado no item 4.2.2.4, foi utilizado nestes ensaios de equilíbrio. Para cada condição diferente estudada de temperatura e teor de água no etanol as concentrações iniciais de ácido graxo da solução variaram de 4,2 a 5,7 % em intervalos de

0,3, de 6 a 7,6 % em intervalos de 0,2 e de 8 a 9 % em intervalos de 0,5, totalizando assim 18 ensaios para cada condição experimental estudada de teor de água no etanol e temperatura. O emprego de diferentes concentrações iniciais de ácido graxo da solução tem por objetivo variar as composições finais de ácido graxo no equilíbrio das fases líquida e sólida.

A partir dos resultados observados para os ensaios de equilíbrio, as condições experimentais para os demais estudos de cinética e em leito fixo, puderam ser fixadas.

4.2.2.6 ENSAIOS CINÉTICOS

Experimentos de cinética em batelada foram conduzidos a fim de estudar o mecanismo de transferência de massa em sistemas graxos (etanol azeotrópico + ácido oléico) empregando-se resina de troca iônica.

Conforme já mencionado, as condições dos ensaios de cinética foram fixadas segundo observações feitas dos ensaios de equilíbrio. Como nestes experimentos nem o teor de água no etanol nem a temperatura exerceram efeito significativo sobre a remoção de ácidos graxos, nos estudos de cinética optou-se por empregar o etanol azeotrópico e a temperatura ambiente, de aproximadamente $(25 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

Nos estudos de cinética 4 condições diferentes foram estudadas, onde os parâmetros avaliados foram o grau de agitação do sistema, (com 3 intensidades de agitação diferentes 922, 760 e 157 rpm) e a concentração inicial de ácido graxo na solução ($C_o = 9\%$ e 14% em massa). Já que em um primeiro momento foi objetivo avaliar o efeito da agitação na transferência de massa, para uma mesma concentração inicial de ácido graxo na solução ($C_o = 9\%$ em massa), 3 níveis de agitação foram testados. Desta forma, a agitação na qual a resistência externa à transferência de massa foi desprezível pode ser selecionada para a condução dos demais ensaios cinéticos. Posteriormente 2 outras concentrações iniciais diferentes de ácido graxo na solução preparada foram avaliadas ($C_o = 9\%$ e 14% em massa) à maior agitação (922 rpm). É válido mencionar que tanto a utilização de um grau intenso de agitação como as concentrações iniciais selecionadas para os ensaios tem o

objetivo de satisfazer experimentalmente as condições para que o modelo cinético proposto neste trabalho possa ser utilizado para descrever o comportamento dos dados.

Os ensaios foram realizados sob agitação magnética promovida por um agitador magnético (IKA-WERKE, modelo D 79219), em béquer de 1L cuidadosamente fechado para que a solução não evaporasse ao longo do experimento, ao qual uma proporção em massa de resina úmida/ solução de 1/3 foi adicionada. A resina de troca iônica utilizada nos ensaios foi a resina aniônica forte (selecionada experimentalmente conforme descrito em 4.2.2.4.).

Após 30 minutos embebida em etanol a resina foi pesada em balança semi-analítica eletrônica (MARTE, modelo AS 2000) diretamente no béquer de ensaio, tomando-se o cuidado para remoção do excesso de líquido da resina. Logo após a solução preparada na quantidade a ser adicionada ao béquer de ensaio e com concentração inicial conhecida foi colocada em contato com a resina. Os ensaios tiveram início assim que a solução previamente preparada entrou em contato com a resina já sob agitação. Amostras de 6 ml cada foram coletadas com auxílio de uma seringa em intervalos de tempo de 1 em 1 minuto até 5 minutos e de 5 em 5 minutos até 30 minutos, amostras após 1 hora e 5 minutos e 2 horas de ensaio foram tomadas também, quando não mais foi verificada a variação significativa da concentração da solução com o tempo, totalizando 12 amostras, equivalendo a cerca de 16,5 % da solução total de ensaio, o que é razoável, já que o sistema não deve ser perturbado. Um tempo rápido de ensaio era esperado, a partir de observações feitas dos ensaios de equilíbrio. Um cronômetro digital foi utilizado para a contagem de tempo.

As amostras coletadas, assim como a solução inicial preparada, tiveram seu teor de acidez determinados por titulação.

4.2.2.7 ENSAIOS EM LEITO FIXO

Nos estudos em coluna 2 tipos de ensaios foram realizados:

- ✓ Tipo 1 - ensaios para verificar o comportamento da resina frente uma solução de etanol azeotrópico + ácidos graxos livres (ácido oléico), e determinação das curvas de ruptura ($C(t)/C_o$ versus t) para o sistema.
- ✓ Tipo 2 - ensaio para verificar o comportamento da resina em solução de etanol azeotrópico + ácidos graxos livres (ácido oléico) + óleo vegetal (óleo de farelo de arroz) + nutracêutico (γ -orizanol) e obtenção da curva de ruptura para este sistema. Esta solução teve sua composição previamente determinada em teor de óleo (triglicerídeos), de acidez (ácidos graxos livres) e nutracêutico.

Os ensaios em coluna do tipo 1 tiveram por objetivo estudar o efeito do uso de diferentes condições de operação na remoção de ácidos livres da solução. Assim curvas de ruptura (*breakthrough*) foram obtidas para o processo em coluna em diversas condições de operação, sendo variado os parâmetros vazão de alimentação e teor de ácido graxo na solução de alimentação. Conforme já mencionado, as condições dos ensaios em coluna também foram fixadas segundo observações feitas dos ensaios de equilíbrio. Como nestes nem o teor de água no etanol nem a temperatura exerceram efeito sobre a remoção de ácidos graxos, nas faixas estudadas, o etanol utilizado nos estudos em coluna foi o etanol azeotrópico e a temperatura foi a ambiente, de aproximadamente $25 \pm 0,5$ °C.

Para um melhor aproveitamento do estudo dos efeitos das condições de operação sobre o comportamento de troca iônica em coluna, os experimentos foram realizados com base em um planejamento experimental fatorial completo (2^2), sendo os parâmetros vazão de alimentação e teor de ácido graxo na solução de alimentação variados em 5 níveis diferentes cada um. Tais níveis foram escolhidos com base em ensaios preliminares e recomendações da Rohm & Haas (fornecedora das resinas).

A resposta analisada do planejamento experimental foi definida como o produto das eficiências de recuperação e utilização por unidade de tempo ($\epsilon_r \cdot \epsilon_t / t$). A análise dos efeitos dos parâmetros estudados sobre esta função resposta mostrou ser a forma mais coerente e

representativa para análise dos resultados. As Tabelas 5 e 6 a seguir apresentam os níveis estudados de cada parâmetro, assim como o planejamento experimental realizado.

Tabela 5 – Parâmetros do planejamento experimental

Parâmetros operacionais	$-\alpha = 1,41$	-1	0	+1	$+\alpha = 1,41$
Vazão da alimentação (ml/min) (X_1)	16,5	19	25	31	33
Teor de acidez na alimentação (% em massa) (X_2)	3,5	4	5	6	6,5

Tabela 6 - Planejamento experimental 2^2 para otimização do processo em coluna.

Ensaio	X_1 (vazão da alimentação)	X_2 (concentração da solução)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	$-\alpha$	0
9	$+\alpha$	0
10	0	$-\alpha$
11	0	$+\alpha$

A partir do estudo em coluna foi possível obter um modelo e uma superfície de resposta que reflete quais os efeitos das condições de operação no processo. Através da análise estatística da resposta de cada ensaio é possível otimizar o processo em coluna, obtendo-se em qual faixa de condição de operação da coluna pode-se ter a melhor eficiência da resina, neste caso, maior remoção de soluto em menor tempo. Este tipo de estudo permite que processos utilizando resinas de troca iônica possam ser ajustados

através de seus parâmetros operacionais, a fim de se obter máxima eficiência de utilização da resina.

Os ensaios foram realizados em coluna com dimensões de 66,5 cm (altura) x 4,5 cm (diâmetro), na qual foi empacotada cerca de 250 ml de resina, acondicionada por 30 minutos em etanol a ser utilizado na preparação da solução de alimentação. A resina de troca iônica utilizada nos ensaios foi à resina aniônica forte (selecionada experimentalmente conforme descrito em 4.2.2.4.).

Uma bomba peristáltica foi utilizada para fazer a alimentação da solução à coluna. Pode-se ajustar as vazões a serem utilizadas, fazendo-se uma calibração da bomba. No entanto, tal calibração foi utilizada como uma forma de orientação para ajustar a vazão exata de cada ensaio com a solução a se trabalhar. A vazão de cada ensaio foi medida com auxílio de uma proveta e cronômetro, as medidas foram realizadas antes de cada ensaio ter início, através de uma bifurcação na mangueira de alimentação da solução à coluna. As soluções de alimentação de concentração conhecida foram preparadas em massa. Os ensaios foram monitorados através da medida de pH das amostras da solução de saída da coluna e da solução inicial de alimentação; assim pode-se ter idéia de quando a resina já estava saturada (pH da solução de saída era igual ao da solução de alimentação inicial), indicando que o processo havia terminado. As amostras de 25 a 30 ml foram recolhidas de tempos em tempos (mínimo 3 em 3 minutos e máximo 5 em 5 minutos) na saída da coluna e analisadas segundo o teor de acidez por titulação.

O ensaio em coluna do tipo 2 teve por objetivo estudar qualitativamente um sistema contendo etanol azeotrópico + ácido graxo (ácido oléico) + óleo vegetal (óleo de farelo de arroz) + nutracêutico (γ - orizanol), do ponto de vista do comportamento e capacidade de remoção de cada componente em coluna de resina. Curvas de ruptura foram obtidas para cada componente, a fim de avaliar a influência de cada componente sobre a remoção dos outros pela resina.

A condição de operação para este ensaio foi fixada na melhor condição de operação estimada pela análise do planejamento experimental, realizado nos ensaios em coluna do tipo 1. As condições escolhidas foram a de concentração de ácido graxo na alimentação de 6,5 % em massa e vazão de 33 ml/min. O teor de óleo e nutracêutico foram fixados,

respeitando da melhor forma possível a solubilização de cada componente, na mistura como com também os teores geralmente encontrados nas correntes de extrato da extração líquido-líquido de óleo de arroz. Assim um teor de óleo de 2 % em massa e de nutracêutico de 0,2 % em massa foram utilizados. Pelo mesmo motivo já mencionado nos ensaios em coluna do tipo 1, o etanol utilizado no estudo foi o etanol azeotrópico e a temperatura foi a ambiente, de aproximadamente $(25 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

Este ensaio foi conduzido da mesma maneira que os ensaios em coluna do tipo 1: a solução foi preparada em massa; esta solução, assim como as amostras colhidas na saída da coluna, tiveram suas composições determinadas em termos de acidez, teor de óleo, teor de nutracêutico e teor de água.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EXPERIMENTOS EM BATELADA

5.1.1 TESTES PRELIMINARES: DEFINIÇÃO DO TEMPO NECESSÁRIO PARA ALCANÇAR O EQUILÍBRIO E SELEÇÃO DA MELHOR RESINA

Diversas dificuldades tiveram que ser resolvidas no início do trabalho experimental para que uma metodologia adequada pudesse ser desenvolvida. Observaram-se problemas com a agitação magnética, a qual, para determinadas proporções resina/ solução, provocava quebra significativa de resina (vide Figura 6).



(a)



(b)

Figura 6 – (a) Resina aniônica forte original. (b) Resina aniônica forte após agitação magnética (2h).

No caso de alguns ensaios a acidez final era extremamente baixa e a pequena massa de solução disponível não permitia uma determinação precisa de seu valor. Após um conjunto de testes preliminares, decidiu-se por realizar a agitação via recirculação com bomba peristáltica, empregar células de equilíbrio com volume de 50 ml e proporção resina/ solução de 1/3, assim como definir uma metodologia analítica em termos de quantidade de amostra e concentração de NaOH que permitisse realizar as análises de acidez em triplicata, com avaliação do desvio padrão e coeficiente de variação das medidas.

A metodologia assim definida (vide item 4.2.2.5) foi aplicada na definição do tempo necessário para que o sistema alcançasse o equilíbrio. A Figura 7 abaixo indica os resultados do teste realizado.

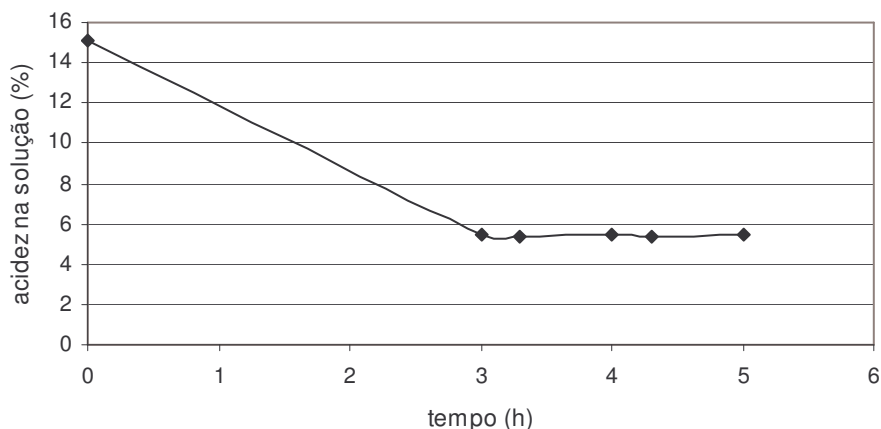


Figura 7 - Teor de acidez na solução em função do tempo.

Como se observa a partir de 3 horas a acidez apresentou variação não significativa. Com o objetivo de garantir que o equilíbrio fosse alcançado em todos os experimentos subsequentes, fixou-se o tempo mínimo do ensaio em 5 horas como margem de segurança. Fixado o tempo dos ensaios, realizou-se o teste com as 3 diferentes resinas. A Tabela 7 a seguir mostra os resultados experimentais obtidos dos ensaios realizados para seleção da resina com melhor desempenho na remoção de ácidos graxos.

Tabela 7 – Valores da acidez de equilíbrio na solução para as diferentes resinas estudadas.

Tipo de resina	Acidez de equilíbrio média na solução (%)	Desvio padrão
Aniônica forte	0,01	$8,02 \times 10^{-7}$
Aniônica fraca	3,59	$2,25 \times 10^{-3}$
adsorção	4,37	$3,30 \times 10^{-4}$

$C_o = 6,90 \text{ \% massa}$

Como previsto anteriormente, a resina aniônica forte foi a que mostrou melhor eficiência em remover ácidos graxos da solução, deixando na solução de equilíbrio muito pouca acidez, logo esta resina foi à escolhida para a realização de todos os demais ensaios e estudos.

O comportamento observado acima era esperado, pois as resinas aniônicas fortes possuem uma alta dissociação de seus grupos funcionais, em contraste com as resinas fracas que possuem uma baixa dissociação dos grupos funcionais (HARLAND, 1994).

A eficiência muito superior da resina aniônica forte, tanto em relação a aniônica fraca, como a resina de adsorção, indica que mesmo para um ácido orgânico tão fraco como o ácido oléico, o fenômeno de adsorção ocorre principalmente via troca iônica, não via adsorção física.

Quanto à resina de adsorção, esta não possui grupos funcionais afixados em sua matriz, sendo que a remoção de ácidos graxos ocorreu apenas devido ao fenômeno de adsorção física (interações de Van der Waals), ou seja, devido à atração entre compostos de mesma natureza e não devido à troca iônica (interações eletrostáticas). Como mencionado na descrição deste tipo de resina, esta possui característica hidrofóbica devido à natureza de sua matriz, que possui grupos benzênicos. Como o ácido graxo também tem caráter hidrofóbico, existe atração entre a matriz da resina e o ácido graxo, o que faz com que este se adsorva na superfície da mesma. Como as resinas aniônicas fortes e fracas também possuem matriz benzênica, também são capazes de remover parte dos ácidos graxos por adsorção física na resina, além da remoção por troca iônica. Este é o motivo pelo qual a resina de adsorção apresentou o pior desempenho para a remoção dos ácidos graxos.

As características detalhadas da resina aniônica forte selecionada para os ensaios subsequentes são apresentadas na Tabela 8 a seguir:

Tabela 8 – Características da resina aniônica forte utilizada

Forma física	Esferas opacas
Forma iônica	Hidróxido (OH)
Concentração de sítios ácidos	$\geq 0,80$ eq/L
Capacidade de reter umidade	66 to 75 % (OH form)
Densidade aparente	675 g/L (42,1 lbs/ft ³)
Tamanho médio	0,560 – 0,700 mm
Coefficiente de uniformidade	$\leq 1,45$
Área de superfície	30 m ² /g
Diâmetro médio do poro	290 Å
Temperatura máxima de operação	60°C (140°F)
Mínima altura de leito	60 cm (24 inches)
Taxa de escoamento durante operação	1 a 4 VL*/h (LHSV)
Concentração de regenerante	1 N NaOH
Requerimento de água de lavagem	4 a 10 VL

* VL = volume de leito de resina por hora.

5.1.2 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO PARA ÁCIDO OLÉICO EM RESINA ANIÔNICA FORTE

5.1.2.1 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE EQUILÍBRIO DAS FASES LÍQUIDA E SÓLIDA

O balanço de massa global após o sistema ter atingido o equilíbrio, empregando-se as concentrações em base livre do composto que se transfere (ácido graxo) e da massa de solvente (etanol + água aderida à resina) é dada por:

$$q^* = \frac{m}{w} (C_o'' - C_o') \quad (20)$$

Sendo

$$m = m_{solução\ total} x (1 - C_o') \quad (21)$$

$$m_{\text{solvente aderido a resina}} = m_{\text{resina úmida}} \times \text{umidade da resina acondicionada} \quad (22)$$

$$m_{\text{solução total}} = m_{\text{solução inicial}} + m_{\text{solvente aderido a resina}} \quad (23)$$

$$w = m_{\text{resina úmida}} - m_{\text{solvente aderido a resina}} \quad (24)$$

$$C_o' = \frac{C_o \times m_{\text{solução inicial}}}{m_{\text{solução total}}} \quad (25)$$

$$C_o'' = \frac{C_o'}{1 - C_o'} \quad (26)$$

$$C^{*'} = \frac{C^*}{1 - C^*} \quad (27)$$

Onde m é a massa de solvente total presente na célula, no caso etanol hidratado (g solvente), w é a massa de resina seca presente na célula (g resina seca), C_o' é a concentração inicial na solução corrigida (g ácido/ g solução), C_o'' é a concentração inicial em base livre de ácido graxo (g ácido/ g solvente), C^{*} é a concentração no equilíbrio na solução em base livre de ácido graxo (g ácido/ g solvente).

O balanço de massa na forma proposta acima se faz necessário, pois durante cada ensaio de equilíbrio a massa de solução que entra em contato com a resina se altera. A hipótese de constância da massa de solução em contato com a resina só é aproximadamente correta nos casos em que as espécies iônicas a serem captadas pela resina possuem baixo peso molecular e/ou encontram-se em concentrações baixas na solução (solução diluída). No presente trabalho, realizado com ácido oléico (ácido orgânico de cadeia longa) e soluções com até 9 % em massa de concentração inicial, a hipótese de constância da massa da solução para fins de balanço de massa parece não ser sempre adequada, já que enquanto um ânion de aproximadamente 279 g/gmol ($R-COO^-$) irá se deslocar da solução para o sítio ativo da resina, a hidroxila inicialmente presente na resina, de 17 g/gmol, fará o caminho contrário. Como a partir da solução o ácido graxo é o único composto que se transfere, a mudança da massa da solução se deve a esta transferência, enquanto a massa de solvente

permanece constante ao longo de todo o processo de transferência. Também no balanço de massa acima apresentado, foi levada em consideração a quantidade de líquido aderido à resina no início do experimento, devido ao acondicionamento da resina. Esta quantidade adicional de líquido foi considerada para recalcular a concentração inicial da solução na célula e a massa total de solução na célula, sendo assim obtido do balanço de massa o valor de q^* em termos de g ácido/g resina seca.

5.1.2.2 DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO PARA O ÁCIDO OLÉICO EM RESINA DE TROCA IÔNICA

A partir dos dados experimentais de equilíbrio as isotermas puderam ser obtidas para cada condição estudada de teor de água no etanol e temperatura. Utilizando o procedimento NLIN do SAS foram ajustados os parâmetros K_d e q_m da isoterma de Langmuir (vide item 3.5.1.).

A fim de analisar a coerência interna dos dados experimentais e sua compatibilidade com a isoterma de Langmuir, para uma das condições estudadas o ajuste dos dados experimentais também foi realizado através de uma regressão linear, empregando a forma linearizada da equação de Langmuir dada por:

$$\frac{1}{q^*} = \frac{K_d}{q_m} x \frac{1}{C^{*'}} + \frac{1}{q_m} \quad (28)$$

Ajustou-se também a isoterma de Freundlich, determinando-se os parâmetros K_f e n com o emprego do procedimento NLIN do SAS.

5.1.2.3 OS DADOS DE EQUILÍBRIO

Os resultados experimentais de equilíbrio obtidos para o ácido oléico, nas 6 condições estudadas de teor de água no etanol e temperatura, são apresentados nas Figuras 8 a 13, que representam as isotermas de equilíbrio expressas em termos da concentração de ácido oléico na fase sólida no equilíbrio versus a sua concentração na fase líquida. Um

zoom da região de baixas concentrações é apresentada em cada caso, com o objetivo de permitir uma melhor visualização dos dados experimentais obtidos.

Os dados experimentais (C^{*} e q^{*}) para cada condição estudada, assim como o desvio padrão e coeficiente de variação para as determinações são apresentados no apêndice I.

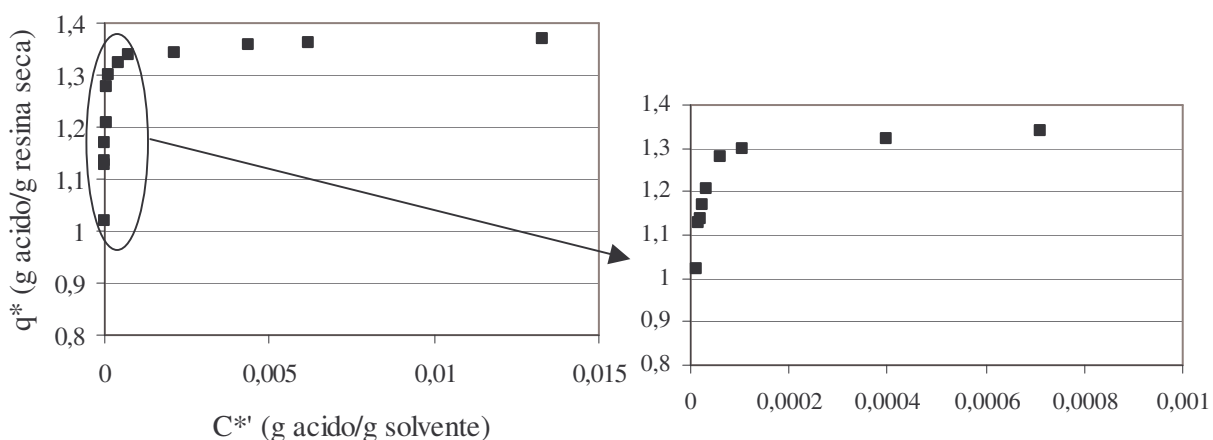


Figura 8 – Isotherma experimental para o ensaio com etanol de 7,06 % de água e 25°C.

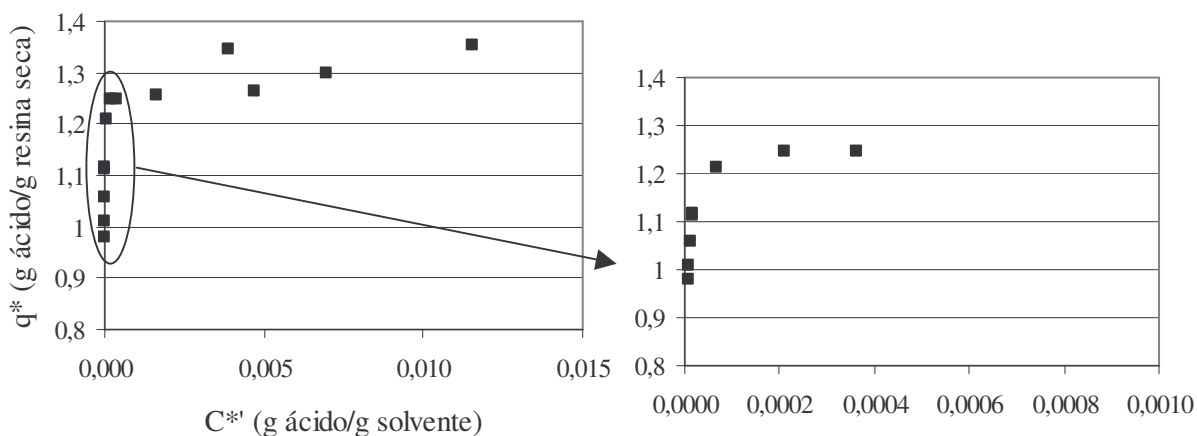


Figura 9 – Isotherma experimental para o ensaio com etanol de 7,06 % de água e 40°C.

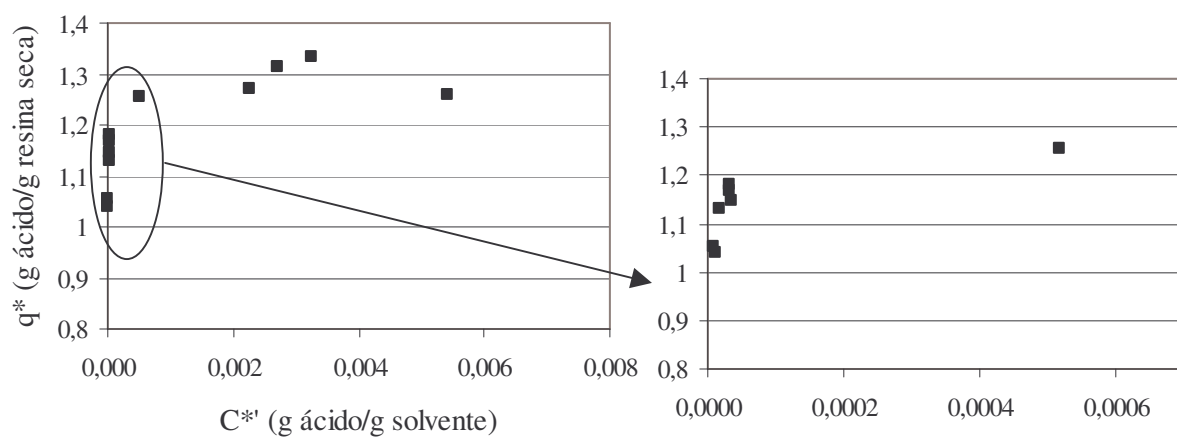


Figura 10 – Isotherma experimental para o ensaio com etanol de 0,57 % de água e 25°C.

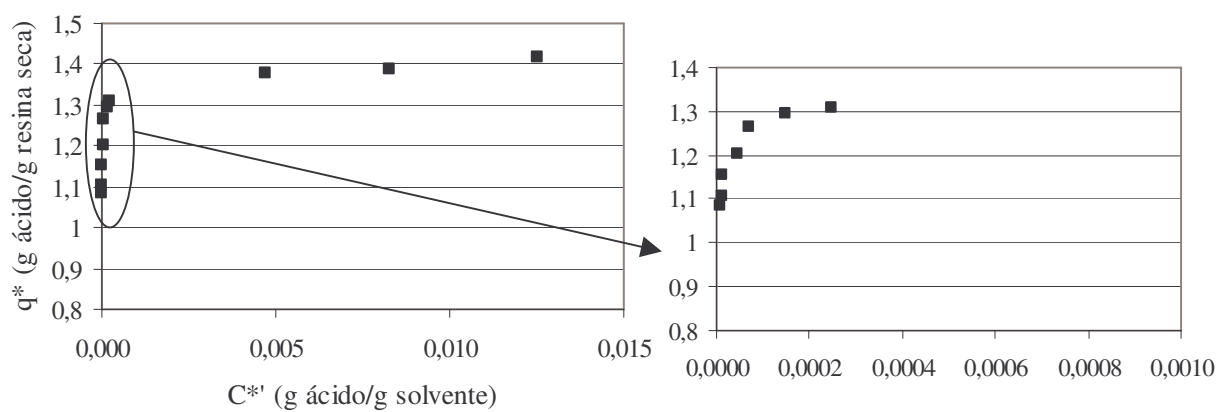


Figura 11 – Isotherma experimental para o ensaio com etanol de 3,09 % de água e 25°C.

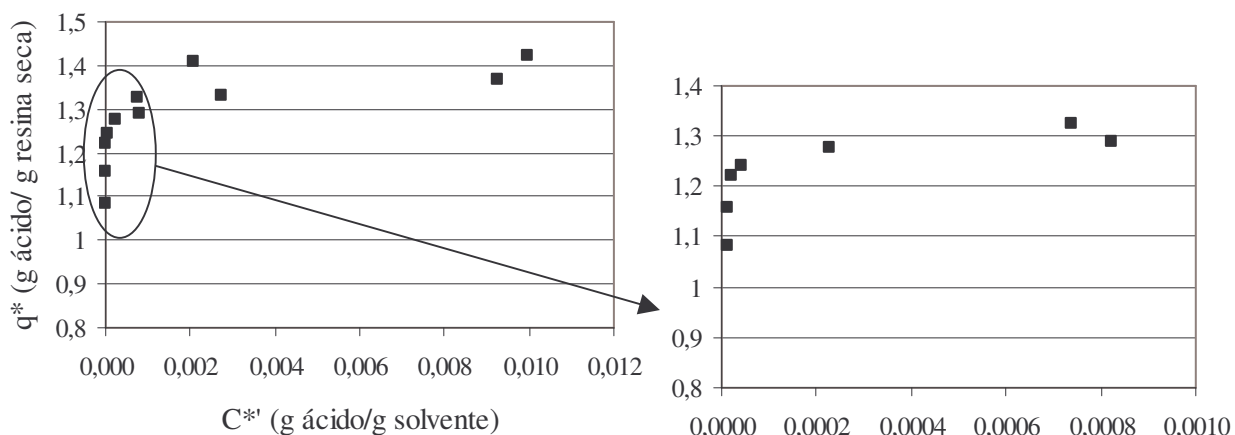


Figura 12 – Isoterma experimental para o ensaio com etanol de 9,03 % de água e 25°C.

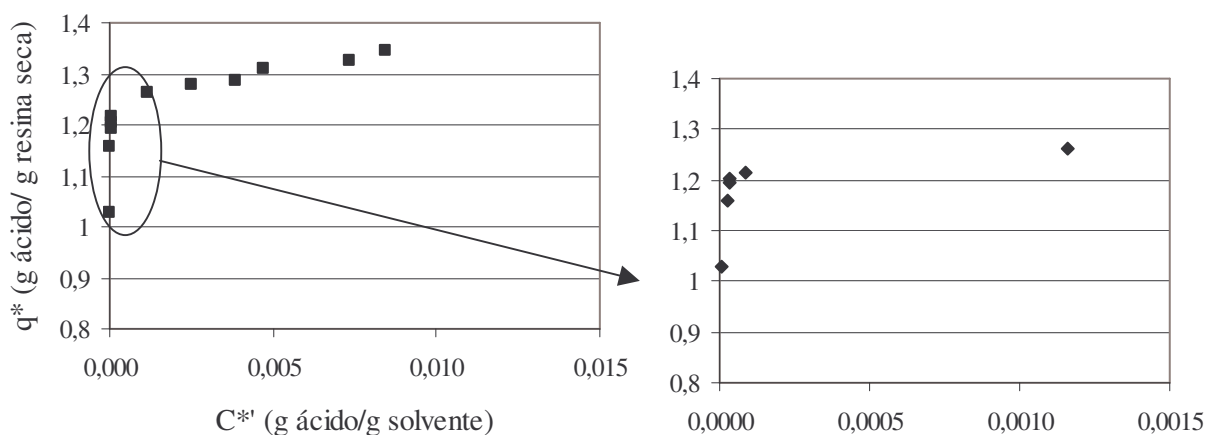


Figura 13 – Isoterma experimental para o ensaio com etanol de 14,64 % de água e 25°C.

Nota-se que as curvas apresentam um comportamento padrão, inalterado pela variação do teor de água no etanol e da temperatura; tal comportamento é bem similar ao das isotermas de Langmuir, mas com a especificidade de apresentar uma inclinação bem elevada nas regiões de baixa concentração. Nota-se também que a realização dos ensaios empregando-se uma metodologia analítica adequada, permitiu obter dados de boa qualidade, com baixa dispersão dos pontos experimentais, claramente alinhados em torno de uma tendência bem definida, mesmo considerando que a menor divisão da escala de

concentração de acidez na solução, apresentada nas figuras em zoom dos gráficos anteriores, variou na faixa de 10×10^{-5} a 50×10^{-6} g ácido/ g solvente, (100 a 50 ppm).

Pode ser observado no anexo I, que no mínimo 16 pontos experimentais foram obtidos para cada condição estudada. No entanto, para os ensaios em soluções com concentração inicial menor que 6 % em massa, as soluções finais apresentaram acidez extremamente baixa, indicando a elevada eficiência da resina na remoção dos ácidos graxos, mas dificultando em demasia a determinação precisa de seu valor. De fato, no caso de praticamente todos os experimentos com solução de concentração inicial menor que 6 %, a concentração final da solução esteve abaixo do limite preciso de detecção da técnica analítica empregada ($3,8 \times 10^{-6}$ g ácido/g solução, ou 3,8 ppm), com valores de coeficiente de variação na faixa de 11 % a 150 %, indicando uma reprodutibilidade muito baixa da medida experimental. Já para soluções de concentração inicial igual ou maior que 6 % em massa, os desvios padrões das concentrações das soluções finais variaram na faixa de 1×10^{-7} a 1×10^{-4} , correspondendo o menor desvio às concentrações menores e o maior desvio às concentrações maiores. Os coeficientes de variação estiveram na faixa de 0,15 % a 15 %, como pode ser observado no apêndice I. Note que as concentrações finais destas soluções foram sempre maiores que 7×10^{-6} g ácido/g solução.

Deste modo amostras que indicaram valores de acidez próximas ou menores que o limite de detecção da técnica analítica empregada foram consideradas como amostras com acidez abaixo do limite de detecção e como tal não foram incluídas no conjunto de dados utilizados no ajuste das isotermas.

Deve-se, ainda assim, mencionar que o conjunto de experimentos com soluções de concentração inicial menores que 6 % em massa foram realizados e as soluções finais devidamente tituladas, de forma a checar se para todos os diferentes solventes utilizados (etanol com diferentes teores de água) e temperaturas testadas os mesmos resultados eram obtidos. Além disso, testou-se diversas concentrações abaixo de 6 % em massa para evitar que as incertezas na concentração inicial e na proporção resina/ solução inicial afetassem a conclusão obtida, garantindo desta forma que o padrão observado se repetia para todas as soluções de concentração menor que 6 %.

A partir dos dados (apêndice I) de concentração de ácido oléico no equilíbrio na fase sólida (q^*) e sua respectiva concentração na fase líquida (C^*), para cada condição estudada, fez-se o ajuste do modelo da isoterma de adsorção de Langmuir. Para tal foi empregado o procedimento NLIN do SAS. Foram utilizados para cada ajuste no mínimo 10 pontos experimentais, a fim de se determinar os dois parâmetros do modelo (K_d e q_m). Estes parâmetros caracterizam o sistema em termos da preferência de adsorção na resina e capacidade máxima de adsorção, sendo possível a partir destes avaliar as diferentes condições estudadas.

As Figuras 14 a 19 apresentam as isotermas ajustadas assim como os pontos experimentais, os parâmetros obtidos e os desvios para cada caso estudado. O erro de ajuste foi de no máximo 2,93 %, como pode ser visto na Tabela 9.

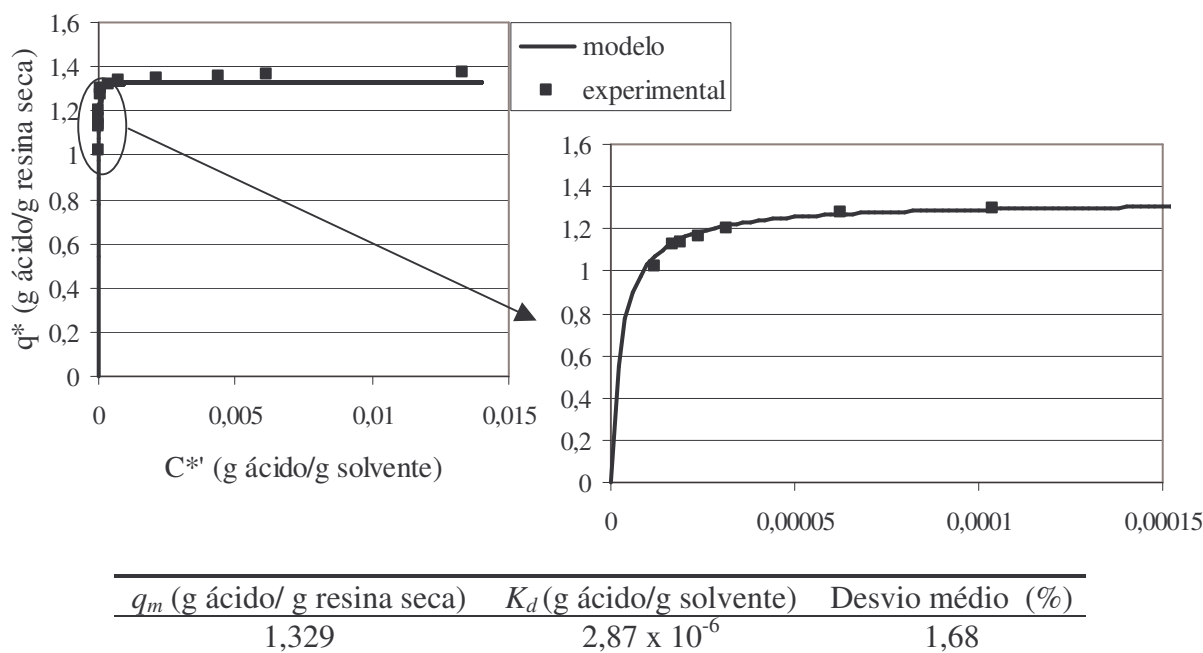


Figura 14 – Isotherma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Langmuir, para o ensaio com etanol de 7,06 % de água e 25°C.

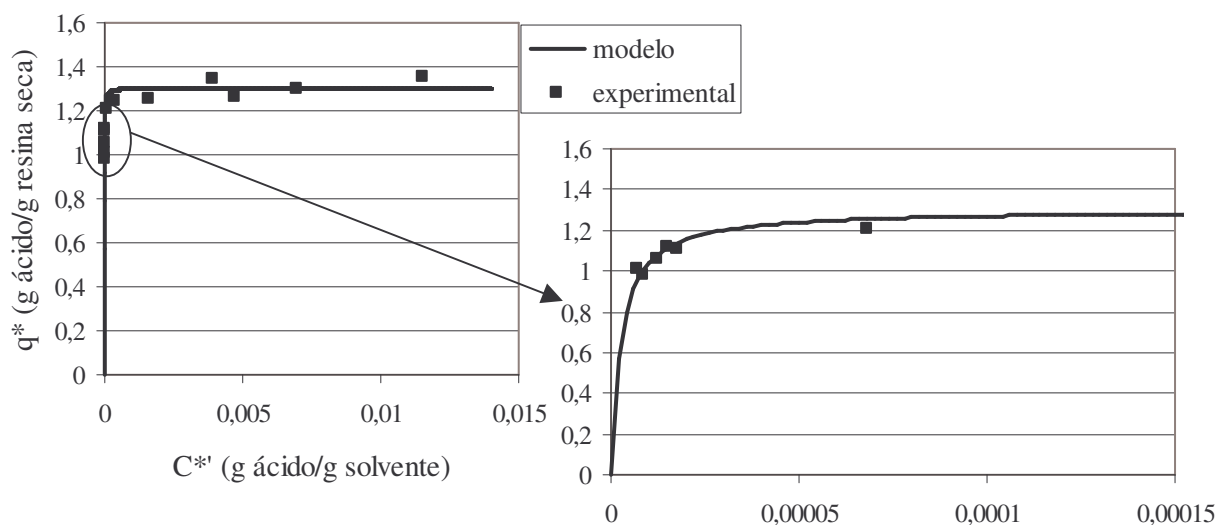


Figura 15 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Langmuir, para o ensaio com etanol de 7,06 % de água e 40°C.

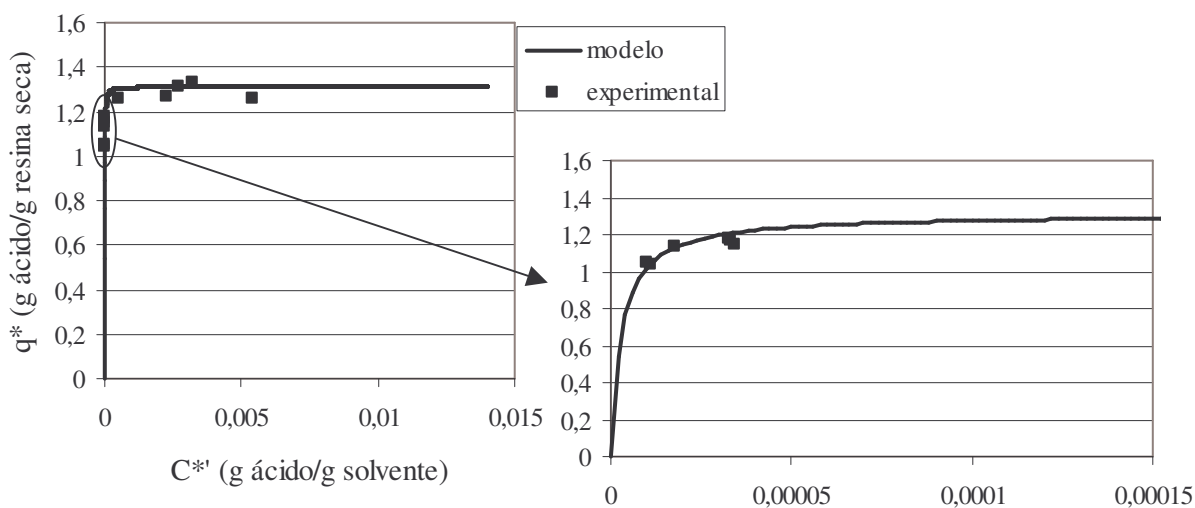


Figura 16– Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Langmuir, para o ensaio com etanol de 0,57 % de água e 25°C.

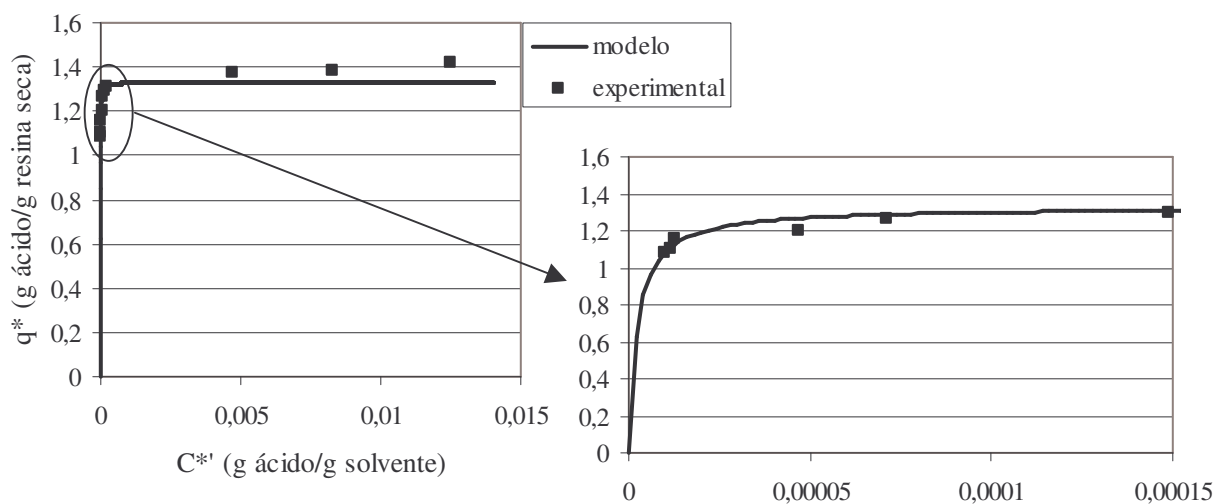


Figura 17 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Langmuir, para o ensaio com etanol de 3,09 % de água e 25°C.

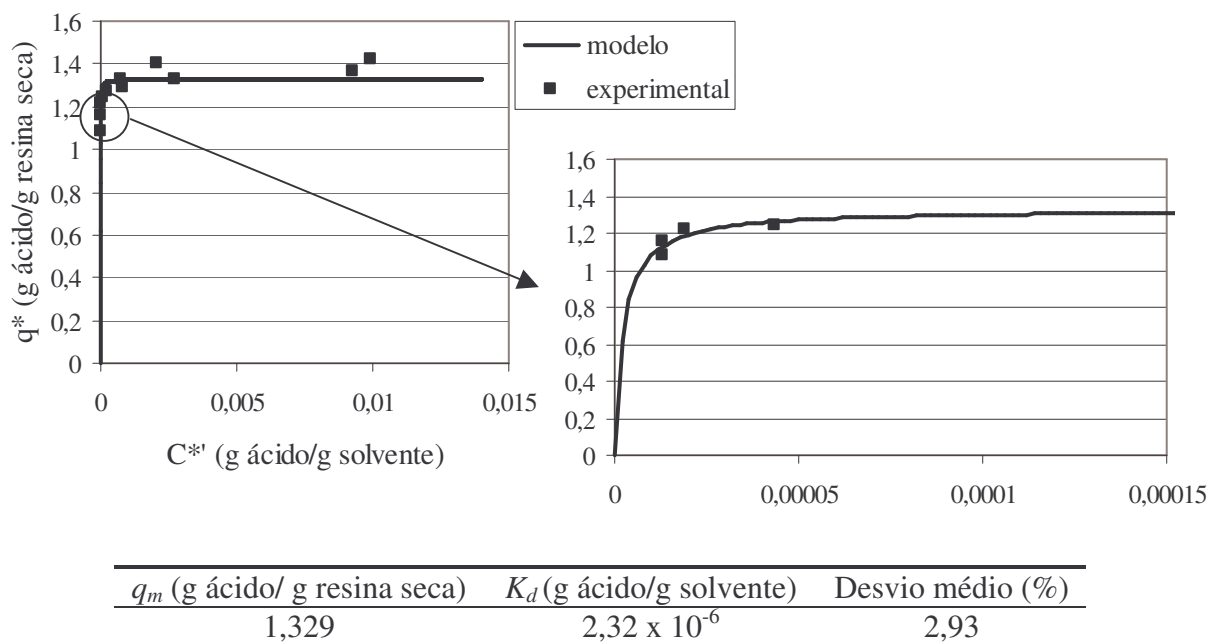
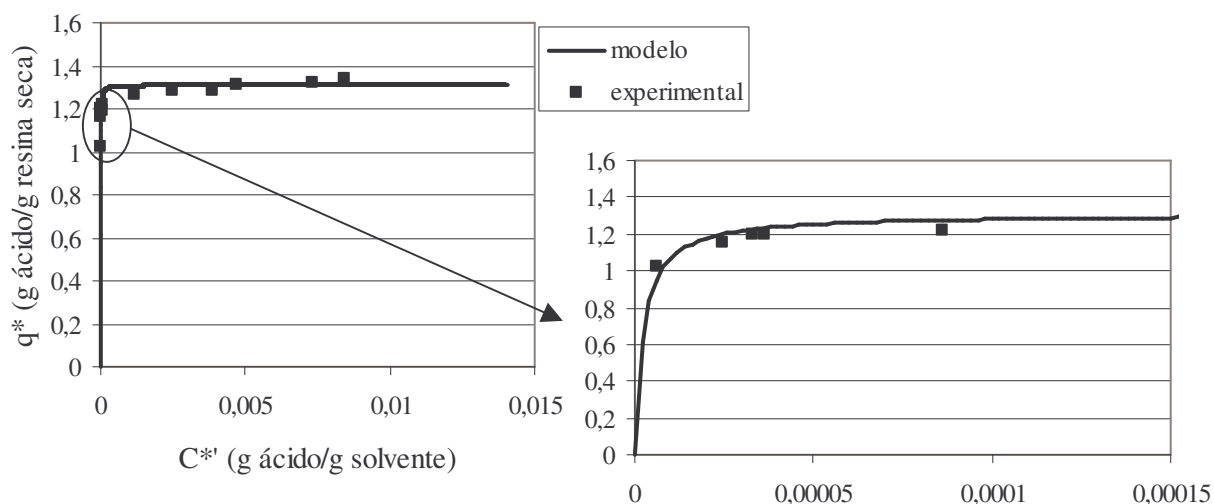


Figura 18 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Langmuir, para o ensaio com etanol de 9,03 % de água e 25°C.



q_m (g ácido/ g resina seca)	K_d (g ácido/g solvente)	Desvio médio (%)
1,309	$2,26 \times 10^{-6}$	2,92

Figura 19 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Langmuir, para o ensaio com etanol de 14,64 % de água e 25°C.

Pode-se afirmar, a partir das observações feitas das curvas acima apresentadas, que o modelo de Langmuir representa bem o comportamento de equilíbrio de troca iônica, para o caso estudado de utilização de resina aniônica forte para extração de ácidos graxos de solução contendo etanol hidratado + ácido oléico. Esta tendência se confirma também em outros trabalhos, nos quais foi empregada a resina de troca iônica, como os de CRUZ (1997); ARAÚJO (1996); BARRETO JUNIOR *et al.* (2000); CAO *et al.* (2002), GAIKAR e MAITI (1996); ANASTHAS e GAIKAR (1999); ANTONIO de LUCAS *et al.* (1997a).

Nota-se ainda, a partir da observação das curvas acima apresentadas, que estas são curvas convexas para cima, ou seja, curvas de tipo I na classificação Brunauer (PERRY e CHILTON, 1973), que são curvas típicas favoráveis à adsorção do soluto.

Segundo classificação proposta por FIGUEIREDO e RIBEIRO, citados por SILVA (1998), as isotermas com o comportamento do tipo de Langmuir são características de sólidos microporosos com superfície externas relativamente pequenas, sendo que a quantidade adsorvida tende a um valor limite, o ponto de saturação. Embora no presente

caso deva-se considerar que o ponto de saturação seja atingido em função da ocupação de praticamente todos os sítios ativos iônicos da resina, e não em função de uma superfície externa relativamente pequena. Segundo ATKINS (1986) a isoterma de Langmuir ignora a possibilidade que a camada inicial de material adsorvido possa agir como adsorvente. Caso contrário, seria esperada que a curva aumentasse indefinidamente, não tendendo à saturação, comportamento não observado nas curvas anteriormente apresentadas, já que todas tendem a um valor máximo.

A Tabela 9 resume os parâmetros de ajuste K_d e q_m obtidos para cada condição experimental estudada, juntamente com os respectivos desvios entre os valores calculados e os experimentais.

Tabela 9 – Parâmetros e erros obtidos com o ajuste dos dados experimentais segundo modelo de Langmuir

Ensaio	q_m (g ácido/g resina) seca)	K_d (g ácido/g solvente)	Desvio médio (%)
Etanol 0,57% e 25°C	$1,311 \pm 0,033$	$(2,84 \pm 0,28) \times 10^{-6}$	2,55
Etanol 3,09% e 25°C	$1,329 \pm 0,021$	$(2,25 \pm 0,43) \times 10^{-6}$	2,65
Etanol 7,06% e 25°C	$1,329 \pm 0,037$	$(2,87 \pm 0,19) \times 10^{-6}$	1,68
Etanol 9,03% e 25°C	$1,329 \pm 0,031$	$(2,32 \pm 0,40) \times 10^{-6}$	2,93
Etanol 14,64% e 25°C	$1,309 \pm 0,024$	$(2,26 \pm 0,40) \times 10^{-6}$	2,92
Etanol 7,06% e 40°C	$1,302 \pm 0,021$	$(2,55 \pm 0,22) \times 10^{-6}$	2,73

$$\text{Desvio médio} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{q_{i \text{ exp}}^* - q_{i \text{ ajuste}}^*}{q_{i \text{ exp}}^*} \right| \times 100, \text{ erro para } K_d \text{ e } q_m \text{ foram obtidos pelo SAS.}$$

Uma discussão quanto aos valores dos parâmetros obtidos e apresentados na Tabela 9 acima pode ser feita à luz da equação da isoterma de Langmuir, já apresentada nas equações 2 e 3 (vide item 3.5.1).

Pela equação, nota-se que quando $C^{*'} \rightarrow \infty$, bem maiores que K_d ($C^{*'} \gg K_d$), a quantidade de ácido captado pela resina q^* tende a um valor limite ($q^* \rightarrow q_m$), de forma que q_m representa a máxima capacidade de adsorção da resina. O valor de q_m obtido no presente ajuste gira em torno de 1,30 – 1,33 g ácido/g resina seca e é coerente

com a capacidade da resina indicada pelo fabricante. A Rohm & Haas indica que a resina aniônica forte tem capacidade superior a 0,8 equivalente/L de resina úmida. Considerando o equivalente grama do ácido oléico (282 g ácido/eq.) e a densidade aparente do leito (*bulk density*) de resina informada pelo fabricante (675 g resina úmida/L resina úmida) obtém-se uma capacidade da resina superior a 0,334 g ácido/g resina úmida. Como a resina úmida original, na forma como foi recebida em nosso laboratório, tem um teor de umidade em base úmida igual a 73,66 %, a sua capacidade em base de resina seca deve ser superior a 1,269 g ácido/g resina seca, um valor pouco abaixo do resultado obtido para q_m . A obtenção de um valor pouco maior para q_m é também justificado pelo fato de na resina não ocorrer apenas a remoção de ácidos graxos por troca iônica, mas também por adsorção física na resina.

Quanto ao parâmetro K_d , ele representa a constante de dissociação da reação de troca iônica que ocorre entre os grupos ativos da resina e o ácido graxo, podendo ser expresso conforme equação 3.

Logo se K_d é bem pequeno, na ordem de 2×10^{-6} , isto significa que a constante de adsorção é bem maior que a de dessorção, tendo então o ânion muita afinidade pela resina, em comparação com sua tendência a permanecer na solução. O valor de K_d entre 0 e 1 confirma a tendência das curvas de equilíbrio de serem favoráveis à adsorção do soluto. Como K_d entra na forma de denominador na isoterma de Langmuir, valores muito pequenos deste parâmetro geram curvas de inclinação bem elevada, próxima a 90° . Isto pode ser claramente observado nas Figuras 14 a 19. Os *zooms* da parte do gráfico com baixas concentrações na solução indicam claramente que a inclinação não é vertical, mas ainda assim muito elevada. Do ponto de vista do processo tal resultado é positivo, pois indica a facilidade da resina de captar o ácido graxo da solução. No entanto, isto dificulta bastante a precisão das determinações experimentais, pois gera valores muito baixos de concentração de ácido graxo na solução em equilíbrio.

Ainda a partir da observação dos parâmetros fornecidos na Tabela 9, nota-se que os valores de q_m variam em uma faixa relativamente estreita, de 1,30 a 1,33 g ácido/g resina seca, indicando que em todos os casos não houve dificuldade de se obter valores próximos à capacidade máxima da resina. Os valores de K_d sempre foram bem pequenos e oscilaram

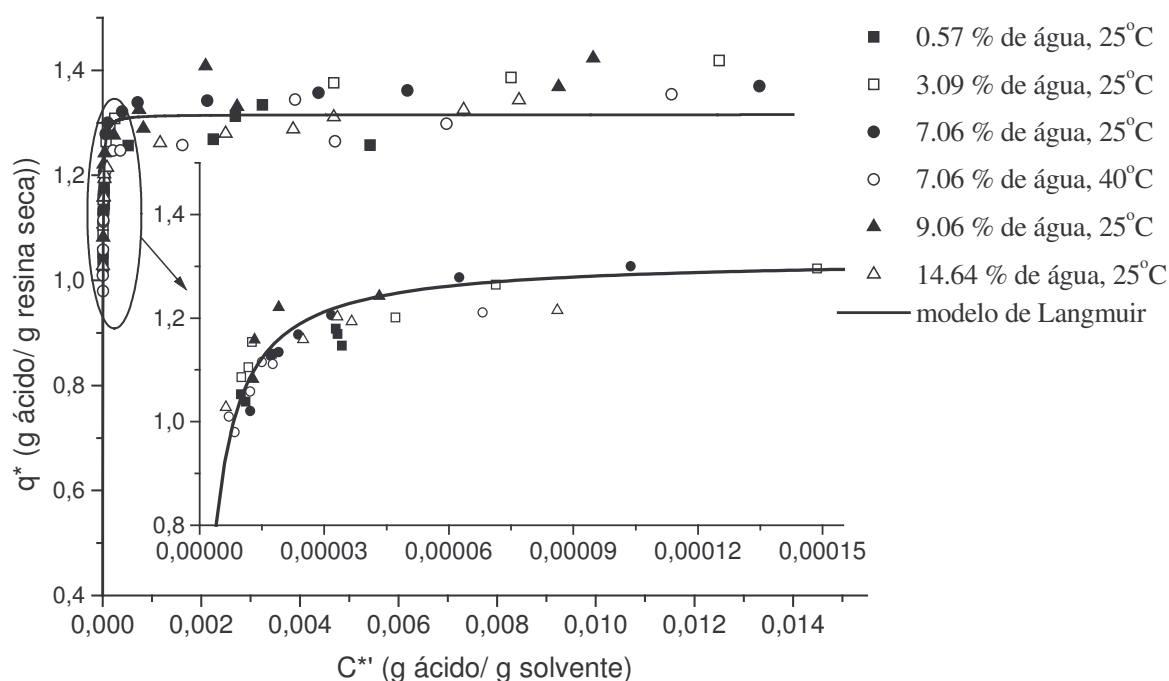
na faixa de $2,2 \times 10^{-6}$ a $2,8 \times 10^{-6}$ g ácido/g solvente, sendo que o desvio é da ordem de $(2 \text{ a } 4) \times 10^{-7}$, sendo assim o valor de K_d varia pouco para todos os casos estudados. Em todos os casos a inclinação da isoterma na região de baixa concentração de ácido na solução de equilíbrio é bem elevada.

Os erros observados para os ajustes, como já mencionado anteriormente, foram relativamente baixos, variando de um valor de 1,6 % até valores próximos a 3 %. Na literatura encontram-se valores de erro de ajuste em torno de 7,5 % (ANTONIO DE LUCAS *et al.*, 1997a), indicando que os erros no presente trabalho estão aceitáveis. Como se observa pela fórmula de cálculo dos erros (vide rodapé da Tabela 9), seu valor indica o desvio relativo entre os valores experimentais e calculados de q^* . Desta forma, para sistemas com valor de K_d muito pequenos, isto é, elevada inclinação da parte inicial da isoterma, as chances de maior desvio aumentam, pois pequenas modificações de valor da concentração de equilíbrio na solução C^* geram variações muito grande na concentração de equilíbrio na resina q^* . Ainda assim foram obtidos valores relativamente baixos de desvios, indicando a boa qualidade dos dados experimentais medidos, em particular para soluções com concentração inicial igual ou superior a 6 %.

Vale lembrar que a exclusão dos dados dos ensaios com soluções de concentração inicial menor que 6 % em massa foi motivada pelo fato de a concentração final (de equilíbrio) estar abaixo do limite de detecção da técnica analítica, que foi estimada em 3,8 ppm, um valor realmente muito baixo.

Logo, com tão baixa variação entre os valores dos parâmetros q_m e K_d para as diferentes condições de ensaio estudadas, pode-se dizer que não há influência significativa do teor de água e da temperatura na remoção de ácidos graxos pela resina, nas faixas estudadas. Logo pela facilidade de operação é justificável optar-se pela realização dos demais ensaios de cinética e coluna em condição de 25 °C, com etanol azeotrópico.

Por outro lado, com a consideração de que o teor de água no etanol e a temperatura de processo não influenciam na remoção de ácidos graxos pela resina, procurou-se realizar um único ajuste para todos os dados coletados nas diferentes condições estudadas. Isto está ilustrado na Figura 20 a seguir.



q_m (g ácido/ g resina seca)	K_d (g ácido/g solvente)	Desvio médio (%)
$1,316 \pm 0,007$	$(2,60 \pm 0,20) \times 10^{-6}$	3,03

Figura 20 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Langmuir, com todos os dados experimentais nas diferentes condições de ensaio.

Nota-se na Figura 20 que um bom ajuste foi obtido com todos os dados nas diferentes condições estudadas. Um erro de ajuste de 3,03 % foi obtido, indicando que realmente o teor de água no etanol e a temperatura de processo nas faixas estudadas não exercem influência na remoção de ácido graxos pela resina. Os valores obtidos para os parâmetros q_m e K_d foram coerentes com os valores obtidos para cada condição estudada. A seguir as Figuras 21 a 24 ilustram a coerência entre os valores dos parâmetros q_m e K_d obtidos para cada condição estudada e os obtidos reunindo todos os dados das diferentes condições. Nestas figuras, os pontos representam os valores dos parâmetros obtidos dos ajustes individuais para cada condição estudada, juntamente com o erro do parâmetro, e a linhas contínuas representam o valor do parâmetro obtido do ajuste unificado de todos os dados nas diferentes condições estudadas, juntamente com o erro deste último parâmetro.

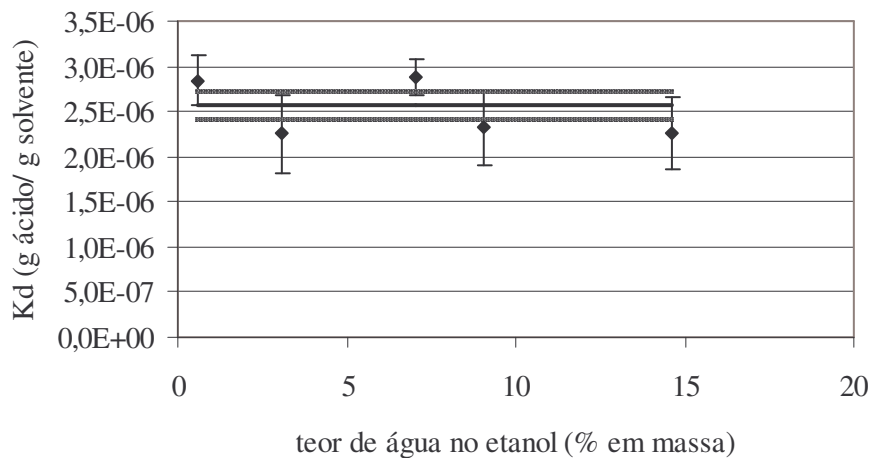


Figura 21 – Comparação dos valores de K_d para cada condição estudada de teor de água no etanol (♦) e temperatura de 25 °C e para o ajuste unificado de todos os dados (—).

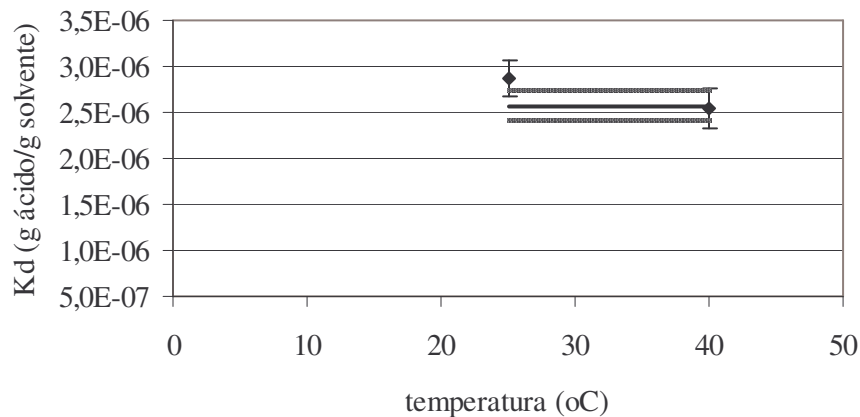


Figura 22 – Comparação dos valores de K_d para cada condição estudada de temperatura (♦) e teor de água no etanol de 7,06 % e para o ajuste unificado de todos os dados (—).

Nota-se dos gráficos acima que os valores de K_d estão não só coincidindo no caso dos valores determinados para cada condição experimental, como também coincidem com o valor determinado do ajuste unificado dos dados. Isto significa que estas condições de temperatura e teor de água nas faixas em que foram estudadas realmente não influenciam no valor de K_d .

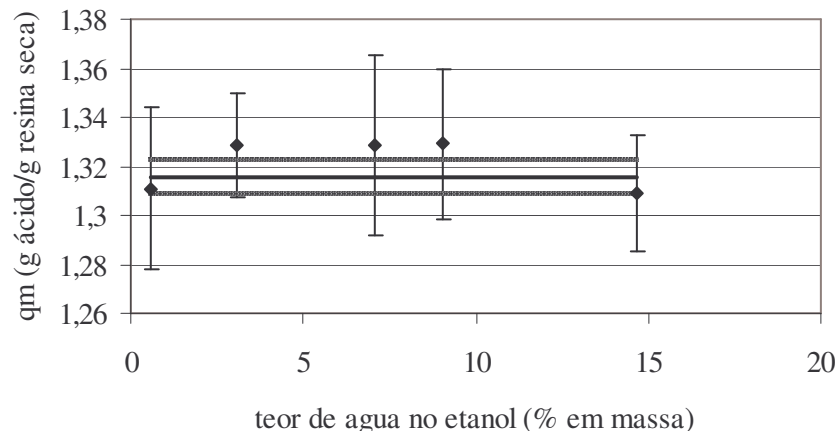


Figura 23 – Comparação dos valores de q_m para cada condição estudada de teor de água no etanol (♦) e temperatura de 25 °C e para o ajuste unificado de todos os dados (—).

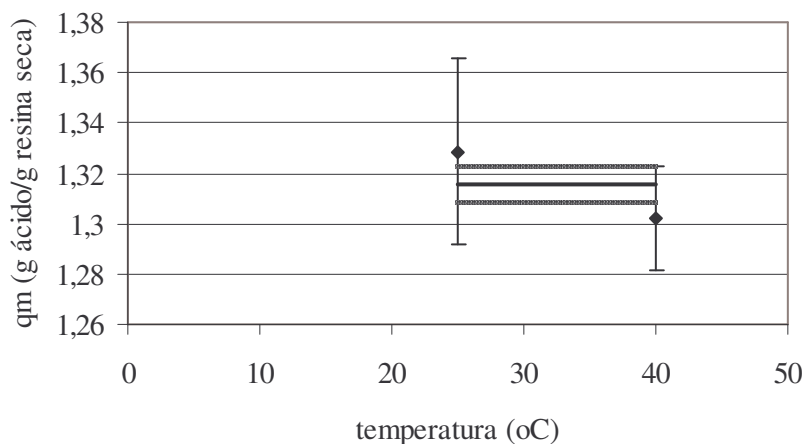


Figura 24 – Comparação dos valores de q_m para cada condição estudada de temperatura (♦) e teor de água no etanol de 7,06 % e para o ajuste unificado de todos os dados (—).

Nas Figuras 23 e 24 nota-se que o valor de q_m obtido do ajuste da unificação dos dados ficou entre os valores de q_m obtidos dos ajustes individuais em cada condição estudada, os quais variaram entre 1,30 e 1,33 g ácido/g resina seca. No entanto, todos os valores obtidos encontram-se ligeiramente acima do valor mínimo especificado para a capacidade da resina utilizada nos experimentos de > 1,269 g ácido/ g resina seca. A variação para os valores de q_m , observada nas Figuras 23 e 24 através da barra de erros,

pode ser explicada pelo fato de que os valores experimentais de q^* utilizados para obter q_m através do ajuste, são obtidos a partir da equação de balanço de massa (equação 20), com os valores medidos de proporção de resina úmida/ solução e acidez inicial e final da solução, fazendo assim com que as incertezas nas medidas tenham uma grande influência no valor calculado de q^* para cada ensaio feito.

Recentemente encontrou-se na literatura um único artigo que emprega resina de troca iônica para adsorção de ácidos graxos, o ácido esteárico (BARRETO JUNIOR *et al.*, 2000). A resina utilizada é similar à empregada no presente projeto, mas fabricada pela Bayer. Não fica claro no trabalho qual foi o solvente utilizado. A isoterma apresentada no trabalho mencionado, também descrita pelo modelo de Langmuir, apresenta valores de q_m igual a 256,41 mg de ácido/g resina úmida e K_d igual a 0,69 mg de ácido/ml de solução. Expressando os resultados do presente trabalho em unidades similares ao artigo da literatura, obtém-se valores para q_m em torno de 347 mg de ácido oléico/ g resina úmida e valores de K_d na faixa de $2,3 \times 10^{-3}$ a $1,8 \times 10^{-3}$ mg de ácido oléico/ ml de solvente. Nota-se que as resinas apresentam capacidades de adsorção relativamente próximas, indicadas pelo valor de q_m , com vantagens para a resina usada no presente projeto. Quanto aos valores de K_d nota-se que os valores do presente projeto são bem menores que os indicados na literatura acima mencionada, demonstrando que o ácido oléico possui alta afinidade pela resina utilizada. Uma diferença tão grande de valores de K_d observado entre o trabalho mencionado que utiliza ácido octadecanóico (ácido esteárico), um ácido não muito diferente do ácido oléico utilizado no presente trabalho, não se deve à acessibilidade aos sítios da resina, já que a resina utilizada no trabalho possui poros de 260 Å, enquanto que a do trabalho da literatura é de 500 Å. O que pode ter levado a uma diferença nos valores é o tipo de base polimérica da resina utilizada, ou principalmente o ambiente reacional, já que este pode exercer uma influência muito grande no processo de troca iônica. Dependendo do meio utilizado, este pode exercer influência sobre a dissociação das espécies na solução, como também dos grupos ativos da resina. O meio também pode exercer influência via interação com a resina (efeito de *swelling*), além de a viscosidade do meio também ser um fator que pode influenciar no processo de troca iônica. Como no trabalho mencionado da literatura, o meio não foi especificado, nada mais conclusivo se pode afirmar.

Finalizando, pode-se dizer que o desempenho da resina com relação à remoção de ácidos graxos livres foi considerado satisfatório e melhor do que havia sido previsto.

Outra possibilidade de ajuste dos dados experimentais que possibilita analisar a coerência interna dos dados experimentais e sua compatibilidade com a isoterma de Langmuir, é utilizando a forma linearizada deste último modelo, como indicado na equação 28. Assim a partir dos dados experimentais linearizados ($1/q^*$ e $1/C^*$), os parâmetros K_d e q_m também podem ser obtidos a partir do coeficiente angular e linear da reta obtida.

Apenas como forma de confirmação e exemplificação, esta linearização foi realizada com os dados experimentais para uma das condições estudadas, conforme apresentado na Figura 25 a seguir.

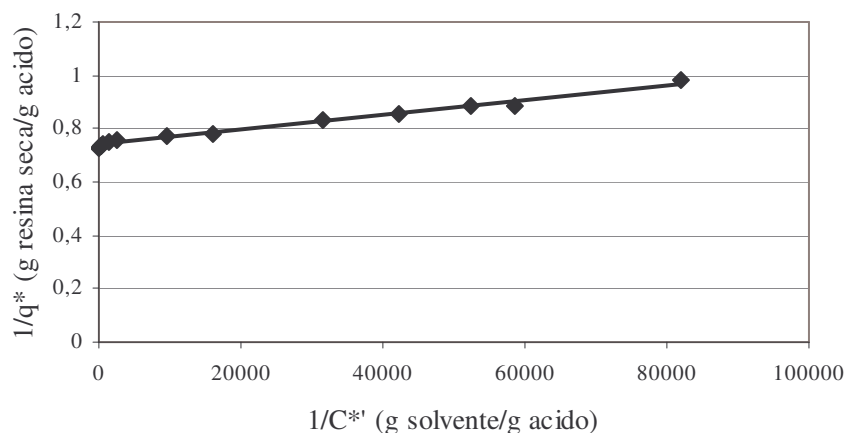


Figura 25 – Isoterma de Langmuir linearizada para os dados atualmente coletados, para o ensaio com etanol de 7,06% de água e 25°C.

Pode-se notar claramente na Figura 25, que o comportamento linear realmente é observado para os dados apresentados na forma linearizada da isoterma de Langmuir.

Para concluir este tópico sobre isotermas de equilíbrio vale mencionar que também testou-se o ajuste dos dados experimentais a outro tipo de equação, como aquela sugerida por Freundlich, apresentada na equação 4.

A isoterma de Freundlich também é geralmente utilizada para descrever o fenômeno de adsorção devido a sua grande simplicidade, porém esta é geralmente válida para soluções diluídas, não sendo capaz de prever a linearidade quando a concentração tende a zero. Além disso, esta equação não trabalha com a idéia de limite de capacidade de adsorção, já que a quantidade adsorvida sempre aumenta conforme a concentração da solução aumenta. Observando a Figura 26 abaixo, que ilustra curvas de Freundlich e de Langmuir típicas, pode-se claramente notar as limitações mencionadas acima para a isoterma de Freundlich. Como os dados experimentais foram bem descritos pela isoterma de Langmuir, dificilmente a equação de Freundlich poderá também descrever tão bem o comportamento dos dados obtidos. É importante ainda mencionar que a equação de Freundlich é uma equação puramente empírica, não possuindo nenhuma base física, ao contrário da isoterma de Langmuir.

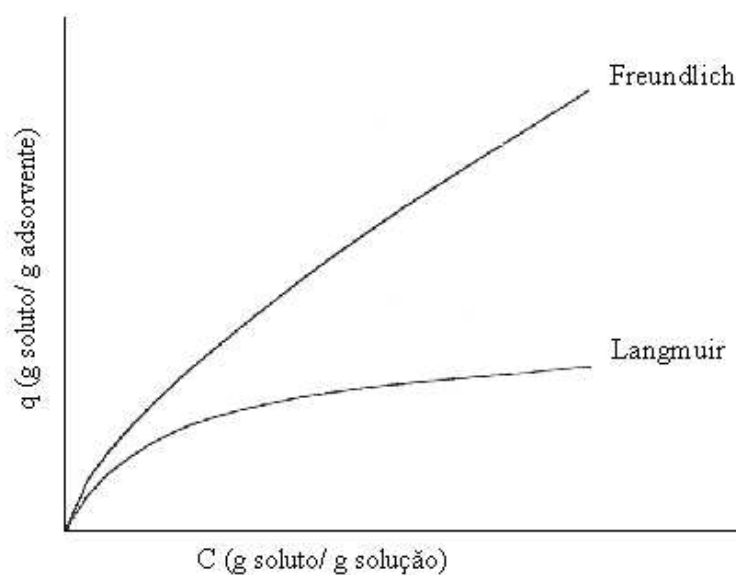


Figura 26 – Representação das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Contudo, como forma de comparação, os dados experimentais foram ajustados a este tipo de equação (equação 4), utilizando-se o procedimento NLIN do SAS. Os parâmetros K_f e n foram determinados e são apresentados na Tabela 10 a seguir, juntamente

com seus desvios e os desvios médios entre os valores calculados pelo modelo e os valores experimentais.

Tabela 10 – Parâmetros e erros obtidos com o ajuste dos dados experimentais segundo modelo de Freundlich

Ensaio	K_f	n	Desvios médios (%)
Etanol 0,57% e 25°C	$1,61 \pm 0,06$	$0,030 \pm 0,004$	4,23
Etanol 3,09% e 25°C	$1,61 \pm 0,05$	$0,031 \pm 0,004$	3,01
Etanol 7,06% e 25°C	$1,61 \pm 0,07$	$0,030 \pm 0,005$	3,42
Etanol 9,03% e 25°C	$1,61 \pm 0,05$	$0,031 \pm 0,004$	3,00
Etanol 14,64% e 25°C	$1,60 \pm 0,04$	$0,030 \pm 0,003$	3,59
Etanol 7,06% e 40°C	$1,61 \pm 0,06$	$0,030 \pm 0,004$	5,06

$$\text{Desvio médio} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{q_{i \text{ exp}}^* - q_{i \text{ ajuste}}^*}{q_{i \text{ exp}}^*} \right| \times 100, \text{ erro para } K_f \text{ e } n \text{ foram obtidos pelo SAS.}$$

Dos valores observados acima, pode-se notar que os valores de n e K_f obtidos foram muito próximos para todas as condições estudadas, reforçando assim a idéia de que os parâmetros estudados no equilíbrio não exerceram influência sobre a remoção de ácidos graxos pela resina. Nota-se ainda que o parâmetro n foi sempre menor que 1, indicando que os dados experimentais descrevem um comportamento favorável à remoção de ácidos graxos pela resina. Comparando-se os valores obtidos do parâmetro n para a remoção de ácidos graxos livres em resinas aniônicas com dados da literatura de adsorção de ácidos graxos em solução alcoólica (C16:1, C16:2 e C20:5) em adsorventes cromatográficos (IBANEZ GONZALEZ *et al.*, 2001), no caso dos quais uma faixa de valores para n de 0,71 a 0,99 foi obtida, pode-se afirmar que o processo de remoção realizado no presente trabalho demonstrou um comportamento mais favorável à remoção do ácido graxo pela resina. Pode ser observado também que os desvios médios não foram ruins, chegando a um máximo de 5,06 %, menor que o desvio encontrado na literatura para ajuste com este tipo de equação

de 7,74 % (ANTONIO DE LUCAS *et al.*, 1997a). No entanto foram maiores que os observados para os ajustes utilizando-se a isoterma de Langmuir. Além dos desvios obtidos serem baixos, nota-se na Figura 27, que representa os dados experimentais e a curva de ajuste para o ensaio com 7,06% de água e 40°C, que a curva de ajuste não é capaz de descrever a brusca mudança de inclinação apresentada pelos dados experimentais, na região de baixas concentrações, nem a tendência de saturação para os dados em altas concentrações (limite finito de capacidade da resina). Esta tendência também é observada para as outras condições estudadas, que estão apresentadas no apêndice I.

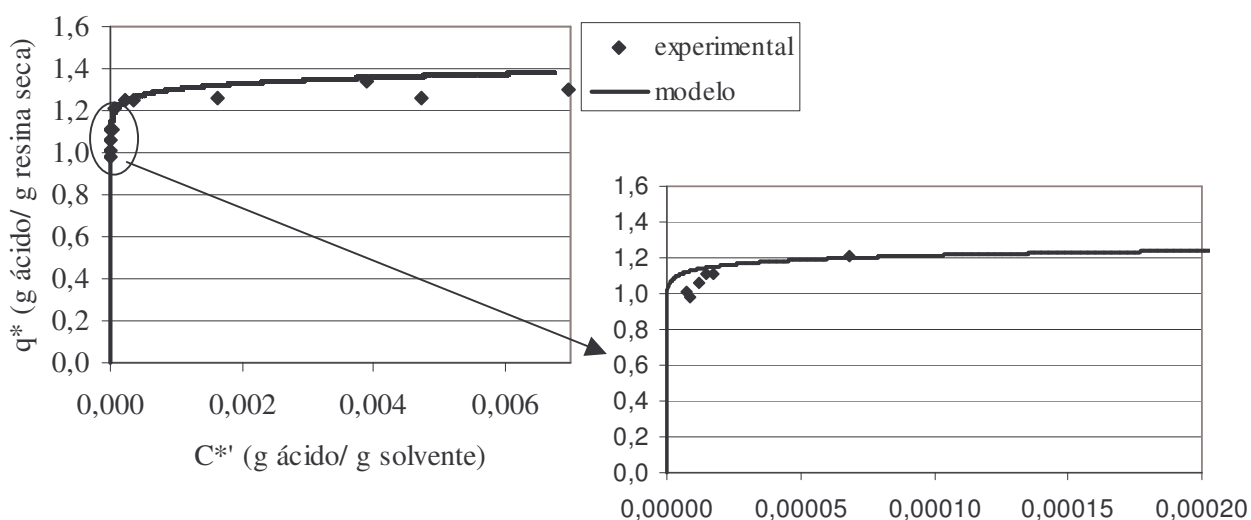


Figura 27 - Isotherma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Freundlich, para o ensaio com 7,06 % de água e 40° C.

As razões inicialmente citadas das limitações da equação de Freundlich indicam porque o ajuste com este tipo de modelo usando os dados experimentais de equilíbrio não descreveu satisfatoriamente o comportamento dos dados, apesar de serem obtidos desvios médios relativamente baixos.

5.1.3 CURVAS DE CINÉTICA PARA ÁCIDO OLÉICO EM RESINA ANIÔNICA FORTE

5.1.3.1 DETERMINAÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS PARA O ÁCIDO OLÉICO EM RESINA DE TROCA IÔNICA

A partir dos experimentos mencionados no item 4.2.2.6, e com os valores de $C(t)$ (concentração da solução no tempo t), determinados por titulação conforme descrito em 4.2.1.1, obtidos em diferentes tempos para cada ensaio realizado a uma condição de agitação e concentração inicial de ácido graxo diferente, as curvas de cinética ($\frac{C(t)' - C_{\infty}}{C_o'' - C_{\infty}}$ versus tempo) puderam ser obtidas para cada condição estudada. Vale ressaltar que, para a obtenção da concentração inicial real em contato com a resina, foi levada em consideração a quantidade de líquido aderido à resina no início do experimento, devido ao acondicionamento da resina. Esta quantidade adicional de líquido foi considerada para recalcular a concentração inicial da solução em base livre de soluto (C_o'') em contato com a resina no béquer, como feito no item 5.1.3.1. Os valores das concentrações na solução em cada instante também foram recalculadas em base livre de soluto ($C(t)'$).

A difusividade efetiva D_{ef} foi determinada pelo ajuste da equação 10 aos dados experimentais de cinética, empregando o procedimento NLIN do SAS e truncando a Equação 10 no 5º termo da série. O truncamento da série no 5º termo para o ajuste do parâmetro foi definido após comparação feita entre os desvios das concentrações adimensionalizadas calculadas com diferentes valores de Fourier (Fo) quando o truncamento era feito no 1º, 3º, 5º e 7º termos da série, conforme mostra a Tabela 11 a seguir.

Tabela 11 – Estimativa de desvio no truncamento da série.

	Truncamento no 1º termo	Truncamento no 3º termo	Truncamento no 5º termo	Truncamento no 7º termo	Desvio	Desvio
$Fo = \frac{D_{ef} t}{R_c^2}$	$E1 = \frac{C(t)' - C_\infty}{C_o'' - C_\infty}$	$E3 = \frac{C(t)' - C_\infty}{C_o'' - C_\infty}$	$E5 = \frac{C(t)' - C_\infty}{C_o'' - C_\infty}$	$E7 = \frac{C(t)' - C_\infty}{C_o'' - C_\infty}$	$\left(\frac{E5 - E3}{E5} \right) \times 100$	$\left(\frac{E7 - E5}{E7} \right) \times 100$
0,001	0,602	0,809	0,861	0,881	5,97	2,21
0,005	0,579	0,747	0,771	0,775	3,16	0,51
0,01	0,551	0,681	0,691	0,691	1,43	$8,42 \times 10^{-2}$
0,05	0,371	0,393	0,393	0,393	$3,63 \times 10^{-3}$	$8,28 \times 10^{-8}$
0,1	0,226	0,229	0,229	0,229	$2,3 \times 10^{-6}$	0
0,15	0,138	0,139	0,139	0,139	$1,41 \times 10^{-9}$	0
0,2	$8,44 \times 10^{-2}$	$8,45 \times 10^{-2}$	$8,45 \times 10^{-2}$	$8,45 \times 10^{-2}$	$8,7 \times 10^{-13}$	0
0,5	$4,37 \times 10^{-3}$	$4,37 \times 10^{-3}$	$4,37 \times 10^{-3}$	$4,37 \times 10^{-3}$	0	0
1	$3,14 \times 10^{-5}$	$3,14 \times 10^{-5}$	$3,14 \times 10^{-5}$	$3,14 \times 10^{-5}$	0	0

Como pode ser observado na Tabela 11 acima, o desvio entre o truncamento feito no 7º e no 5º termo da série é no máximo de 2,21 %. Pode-se dizer que a série truncada no 5º termo representa de forma confiável o modelo acima proposto, já que as presenças de termos de ordem maiores pouco modificam o valor calculado.

Para o ajuste no mínimo 11 pontos experimentais foram considerados, excetuando-se exclusivamente o ponto para $t = 0$.

5.1.3.2 OS DADOS DE CINÉTICA

O comportamento cinético de adsorção de ácido graxo na resina, para a mesma concentração inicial de ácido graxo $C_o = 9\%$ em massa, é apresentado na Figura 28. As curvas cinéticas estão expressas em termos da concentração adimensional de ácido oléico na fase líquida em diferentes instantes versus tempo. Os dados experimentais ($C(t)$), assim como o desvio padrão e coeficiente de variação para as determinações são apresentados no apêndice II.

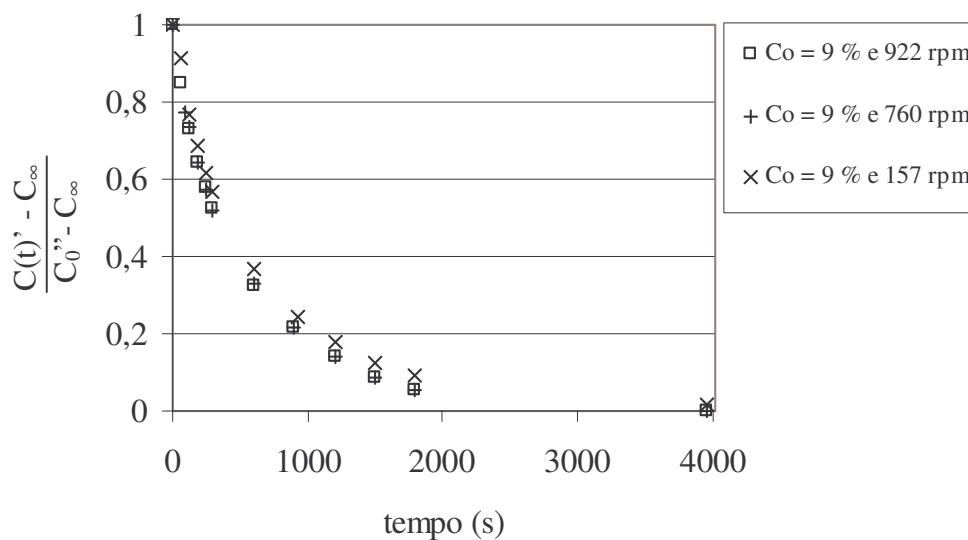


Figura 28 – Curvas cinéticas para diferentes graus de agitação.

Este estudo com diferentes graus de agitação foi realizado a fim de verificar o efeito da agitação do sistema sobre a transferência de massa externa. As rotações foram fixadas com base em trabalhos da literatura, como os de ANTONIO DE LUCAS *et al.* (1997a,b) os

quais verificaram que em rotações abaixo de 300 rpm a resistência à transferência de massa externa existia na remoção de potássio de sistemas contendo água – metanol – poliol em resina de troca iônica. ANASTHAS e GAIKAR (1999) não verificaram influência da resistência à transferência de massa externa em agitações acima de 1400 rpm para adsorção de alquilfenóis em solvente orgânicos em resina de troca iônica. TONG *et.al.* (2004) não verificaram influência da resistência à transferência de massa externa em agitação acima de 200 rpm para adsorção de ácido láctico em resina. BONCUKCUOLU *et.al.* (2004) não verificaram efeito da resistência a transferência de massa externa em rotações de 350, 550 e 750 rpm na remoção de boro de solução aquosa em resina de troca iônica. Portanto, exceto pelo trabalho de ANASTHAS e GAIKAR (1999), os valores de número de rotações utilizados são relativamente baixos e somente em níveis bem baixos de agitação a resistência externa parece ter efeito significativo. Como pode ser notado na Figura 28 acima, na faixa estudada de agitação, é verificada uma pequena influência da agitação na resistência a transferência de massa externa, para a rotação de 157 rpm, na qual a curva cinética obtida está um pouco acima das demais curvas, refletindo um processo de transferência de massa mais lento. Já as curvas para as rotações de 922 e 760 rpm parecem ter o mesmo comportamento, coincidindo uma com a outra, e indicando, portanto, que a resistência a transferência de massa externa, nestas rotações, pode ser considerada desprezível. O comportamento observado na Figura 28 pode ser confirmado a partir dos valores de difusividade efetiva (D_{ef}) obtidos através do ajuste do dados cinéticos.

O ajuste para estas curvas foi realizado à partir dos dados experimentais (apêndice II) de concentração de ácido oléico em base livre na fase líquida em cada instante ($C(t)$) e seu respectivo tempo para cada rotação diferente estudada, o modelo que considera a resistência a transferência de massa sendo apenas nos poros da resina e a resistência externa a transferência de massa desprezível, dado pela equação 10, foi empregado, conforme proposto no item 3.5.2. O procedimento NLIN do SAS foi utilizado. Foram considerados para cada ajuste no mínimo 11 pontos experimentais, a fim de se determinar o parâmetro do modelo (D_{ef}) difusividade efetiva, o qual caracteriza o sistema em termos da facilidade de transferência de massa do soluto pelos poros da resina.

A partir deste ajuste, foram determinadas as difusividades para cada curva apresentada na Figura 28. Os valores obtidos para os casos com agitação de 922 rpm e 760 rpm foram muito próximos, sendo de $(1,20 \pm 0,11) \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ e $(1,17 \pm 0,11) \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ respectivamente, podendo, neste caso, ser considerado que o valor da difusividade foi o mesmo para ambos os casos, não havendo influência da agitação nesta faixa estudada. Já para o caso da agitação a 157 rpm, o valor da difusividade foi de $(9,98 \pm 0,99) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$, sendo este valor diferente dos obtidos para as outras agitações estudadas. Isso reflete que em grau de agitação menor que 157 rpm a resistência externa não pode ser considerada desprezível, sendo o valor obtido nesta condição não correspondente à difusividade efetiva. Como na faixa estudada de 922 rpm e 760 rpm não foi verificada influência da agitação no sistema, nestes casos a resistência externa à transferência de massa pode ser considerada desprezível e a difusão do soluto pelos poros da resina deve ser considerada como única etapa limitante da transferência de massa. Vale ressaltar que durante o período em que foram conduzidos os ensaios nenhuma quebra significativa da resina devido a agitação foi verificada. Um ajuste único do modelo aos dados experimentais foi realizado para os experimentos com 922 e 760 rpm, sendo obtido um valor de difusividade efetiva de $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$, com desvio de 5,6 % entre os valores experimentais e os calculados. A Figura 29 a seguir apresenta os valores experimentais e o ajuste pelo modelo realizado.

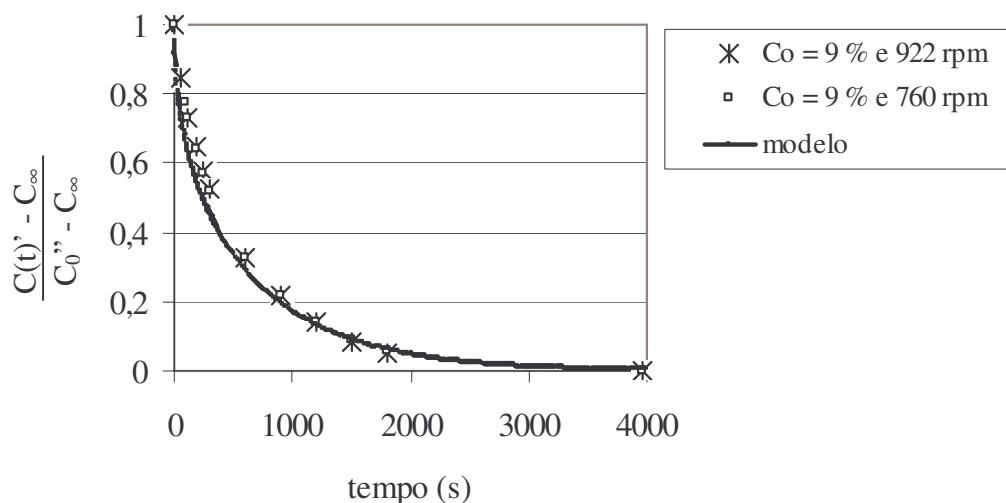


Figura 29 – Curva de cinética ajustada pelo modelo com resistência à transferência de massa no poro, para os ensaios com $C_o = 9 \%$ e 922 rpm e 760 rpm.

Como forma de estudo da influência da concentração inicial na difusividade (D_{ef}), 2 concentrações iniciais diferentes foram avaliadas, $C_o = 9 \%$ e $C_o = 14 \%$, sob mesmo grau de agitação (922 rpm).

Os resultados experimentais representados pelas curvas de cinética expressas em termos da concentração adimensional de ácido oléico versus tempo, são apresentados na Figura 30 a seguir. Os dados experimentais ($C(t)$), assim como o desvio padrão e coeficiente de variação para as determinações, são apresentados no apêndice II.

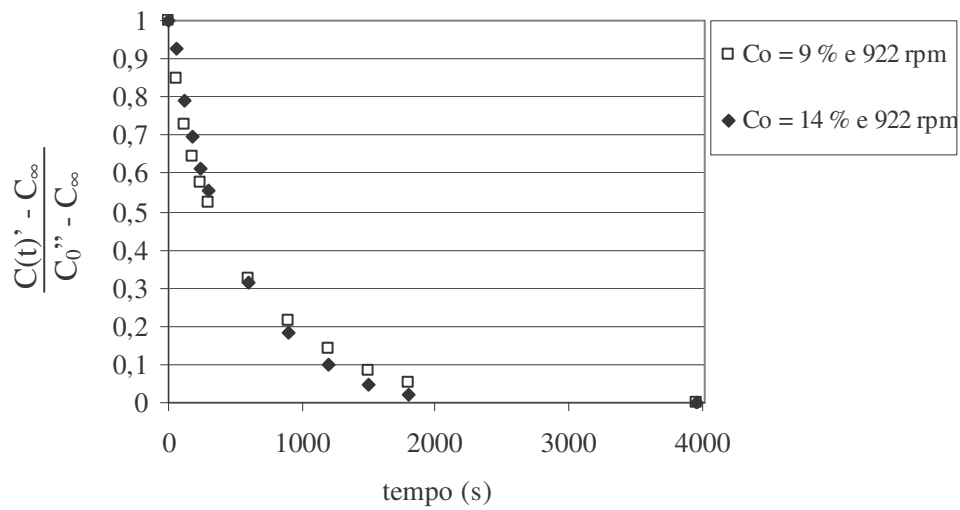


Figura 30 – Dados experimentais para os ensaios a $C_o = 9 \%$ e $C_o = 14 \%$ em 922 rpm.

Nas curvas apresentadas acima, nota-se uma pequena influência da concentração inicial da solução. Por este motivo optou-se por ajustes individualizados para cada concentração inicial.

As Figuras 29 e 31 representam as curvas cinéticas ajustadas assim como os pontos experimentais. O parâmetro obtido para cada condição, assim como os desvios médios para cada caso estudado, são apresentados na Tabela 12.

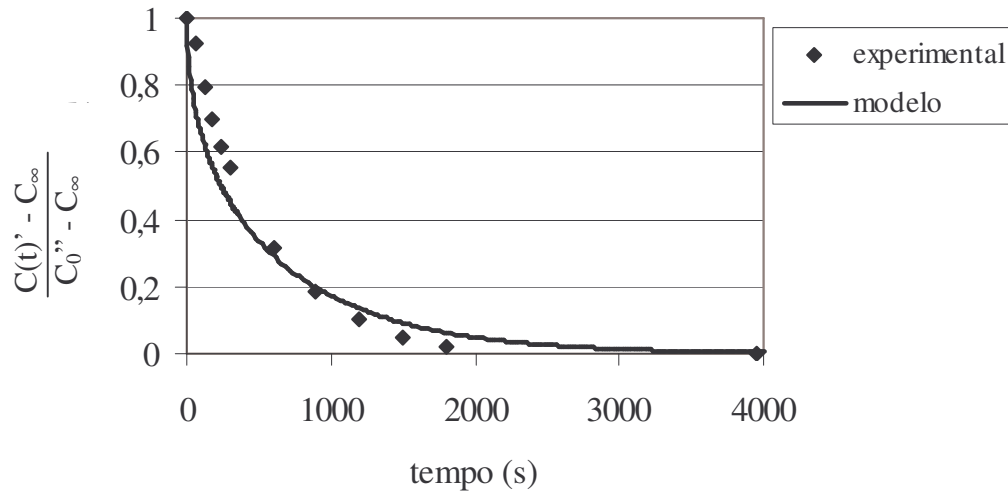


Figura 31 – Curva ajustada para o ensaio a $C_o = 14 \%$ e 922 rpm.

Tabela 12 – Valores ajustados do parâmetro D_{ef} .

Ensaio	$D_{ef} (m^2/s)$	Desvio médio (%)
$C_o = 9 \%$ e 922 rpm	$(1,20 \pm 0,11) \times 10^{-17}$	5,71
$C_o = 9 \%$ e 760 rpm	$(1,17 \pm 0,11) \times 10^{-17}$	5,50
$C_o = 14 \%$ e 922 rpm	$(1,27 \pm 0,23) \times 10^{-17}$	4,92

$$\text{Desvio médio} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{C(t)_i' \text{ exp} - C(t)_i' \text{ ajuste}}{C(t)_i' \text{ exp}} \right| \times 100, \text{ erro para } D_{ef} \text{ foi obtido pelo SAS.}$$

Nota-se nas Figuras 29 e 31 que o modelo descreveu bem o comportamento dos dados experimentais, sendo obtido desvio médio de no máximo 5,7 %. Nota-se ainda que os valores obtidos para a difusividade são um pouco diferentes, porém todos coincidem dentro da margem de erro. No entanto é verificado que a concentração inicial da solução exerce alguma influência na transferência de massa. Este tipo de comportamento foi verificado em outros trabalhos que estudaram o comportamento cinético em meios adsorventes, como os de RUTHVEN e KAUL (1993); NOLL *et al.* (1983); RUTHVEN (2000); BOUDY *et al.* (2002). A Figura 32 ilustra a variação no valor de D_{ef} com a concentração inicial da solução.

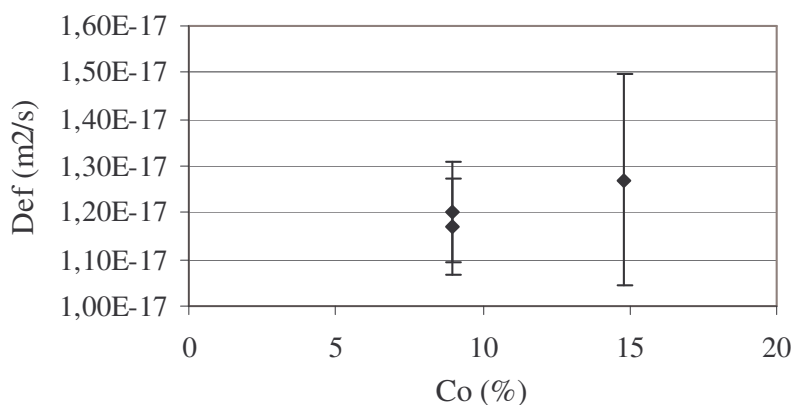


Figura 32– Variação da difusividade em função da concentração inicial.

Vale ainda mencionar que para todos os ajustes feitos com rotações iguais ou superiores a 760 rpm, todas as condições experimentais exigidas para emprego do modelo proposto foram atendidas, inclusive a exigência de que todas concentrações determinadas experimentalmente estivessem na região da curva de equilíbrio na qual $q(Rc,t) = q_m$, isso pode ser confirmado calculando-se a partir da equação de Langmuir (equação 2) o valor para q^* utilizando-se como C^* concentrações finais das soluções. Quando calculados estes valores de q^* para as 2 concentrações C^* mencionadas, obtém-se valores bem próximos ao valor de q_m determinado dos ensaios de equilíbrio ($\cong 1,32$), sendo que o desvio entre os valores de q^* obtidos com concentrações iniciais e finais gira em torno de 0,5 %.

Os resultados anteriores indicam que o modelo proposto descreveu adequadamente a cinética do processo, gerando desvios máximos de 5,7 % entre os valores experimentais e os calculados. No ajuste do modelo a série foi truncada no 5º termo; calculando-se os valores de Fourier, nota-se que no caso dos menores valores obtidos, iguais a 0,007, o erro provocado pelo truncamento no 5º termo ou então no 7º termo é de cerca de 0,25 %, um valor baixo.

Não existem na literatura dados que possam ser comparados a este sistema específico estudado. Como forma comparativa genérica, pode-se mencionar o valor da difusividade efetiva para solutos do tipo hidrocarbonetos aromáticos C_7 e C_8 em zeólitas sintéticas (com poros de 6 a 20 Å) os quais são estimados em torno de $10^{-14} - 10^{-20}$ (m²/s)

(KARGER e RUTHVEN, 1992). ANASTHAS e GAIKAR (1999) obtiveram um coeficiente de difusividade efetivo em torno de 10^{-13} (m²/s) para alquilfenóis em tolueno em resinas aniônicas fortes e fracas de 400 – 500 Å de tamanho de poro. Observando a ordem de grandeza para os valores de D_{ef} obtidos e os observados para as referências mencionadas, pode-se dizer que a difusividade obtida apresenta valor coerente dado o tipo de soluto e resina utilizados. O ácido oléico é um ácido orgânico de alta massa molecular (282 g/gmol) e a resina aniônica utilizada tem diâmetro de poro da ordem de 290 Å.

Uma comparação com relação à velocidade de troca iônica observada dos ensaios realizados com os resultados apresentados por BARRETO JUNIOR *et.al.* (2003), pode ser feita, ainda que limitada pelo fato de o comportamento cinético ser influenciado pela concentração inicial da solução, como já mencionado. Este trabalho refere-se a cinética de adsorção de ácido octadecanóico ou ácido esteárico (massa molecular de 284 g/gmol e comprimento molecular de 30 Å) em resinas aniônicas de mesmo tipo das utilizadas no presente trabalho, com poros da ordem de 500 Å. Neste trabalho da literatura, a transferência de massa é muito rápida, cerca de 3 minutos. Os resultados obtidos no presente trabalho também refletem uma transferência de massa rápida, mas não tanto quanto a do trabalho da literatura; isso pode ser devido provavelmente, à diferença de concentração das soluções utilizadas e, também, ao tipo de resina empregada (capacidades diferentes).

Uma discussão genérica de comportamento cinético pode ser feita, já que conforme mencionado anteriormente, a transferência de massa pelo adsorvente depende fortemente do solvente empregado, da porosidade da resina e do tamanho do contra-íon envolvido. Uma rápida transferência de massa pode ser explicada pelo fato de os ácidos utilizados possuírem dimensões bem menores se comparados aos poros das resinas utilizadas, sendo que a resina permite acesso livre destes ácidos aos seus poros. Como as resinas utilizadas em ambos trabalhos possuem baixo grau de *crosslinking* (alta porosidade), pois são resinas macrorreticuladas, o efeito de *swelling* é maior, de uma forma geral. Embora em solventes orgânicos o efeito de *swelling* seja geralmente menor, em trocadores aniônicos fortes com matriz hidrofóbica é verificado que em meio orgânico o efeito de *swelling* aumenta devido à afinidade da matriz pelas moléculas de solvente. Sendo assim, como a transferência de

massa observada foi muito eficiente, pode-se concluir que o efeito do uso de solvente orgânico pode ter favorecido a ocorrência de um efeito *swelling* maior, facilitando o acesso e transporte dos contra-íons aos poros e interior da resina e contribuindo de uma forma geral para uma transferência de massa eficiente.

5.2 EXPERIMENTOS EM LEITO FIXO

5.2.1 TESTES PRELIMINARES

Preliminarmente aos ensaios em coluna foram realizados vários testes como a calibração da bomba peristáltica a ser utilizada a fim de melhor definir as vazões a serem estudadas. A carta de calibração é apresentada no apêndice III.

Também testes preliminares na coluna foram realizados a fim de se obter uma idéia geral de qual seria o comportamento da resina em coluna para a remoção de ácidos graxos, além de verificar e definir as faixas em que seriam variados os parâmetros de operação, duração do ensaio, etc.

Assim, 3 ensaios foram realizados nas condições de $C_o = 2\%$ e 25 ml/min, $C_o = 3,5\%$ e 16,5 ml/min e $C_o = 3,5\%$ e 25 ml/min, de concentração inicial na alimentação e vazão de alimentação, respectivamente. A seguir são apresentadas, na Figura 33, as curvas de ruptura obtidas para os ensaios acima citados. Os dados experimentais ($C(t)/C_o$) são apresentados no apêndice III.

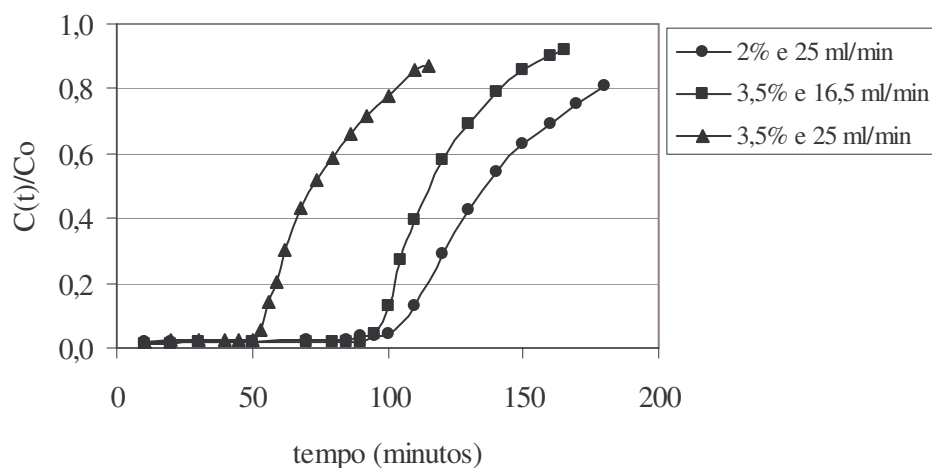


Figura 33 – Curvas de ruptura

Observando-se as curvas acima, pode-se notar que quanto maior a concentração inicial na alimentação e a vazão de alimentação mais rápido o ponto de ruptura é alcançado e, portanto, a saturação da resina.

Pode-se notar ainda que nestes ensaios a saturação da resina não foi atingida ($C(t)/C_o = 1$), pois os ensaios não foram levados até tempo suficiente para que a saturação ocorresse. À partir destes ensaios preliminares pôde-se ter uma idéia do comportamento da resina em coluna, definir as faixas de uso dos parâmetros operacionais e saber o quão longo seriam os ensaios, dependendo das condições de operação utilizadas.

5.2.2 CURVAS DE RUPTURA PARA O ESTUDO EM COLUNA EMPREGANDO-SE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os resultados experimentais dos ensaios em leito fixo obtidos a partir do planejamento fatorial completo 2^2 , conforme apresentado no item 4.2.2.7, para as 11 condições diferentes estudadas de vazão de alimentação e concentração da solução de alimentação, são apresentados nas Figuras 34 e 35.

Os dados experimentais, assim como o desvio padrão e coeficiente de variação para as determinações, são apresentados no apêndice III.

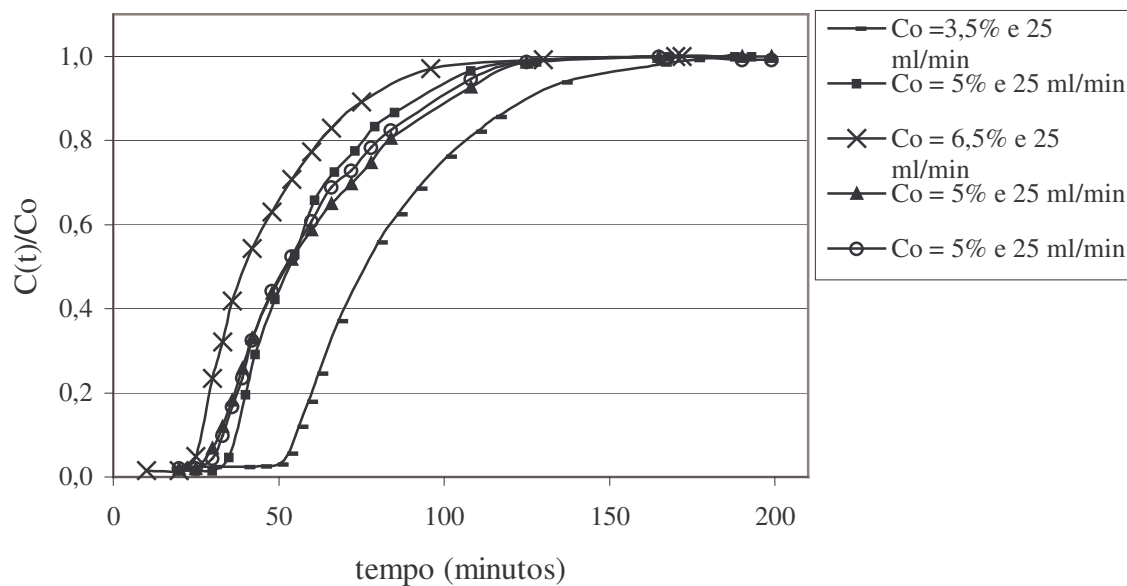


Figura 34 – Curvas de ruptura

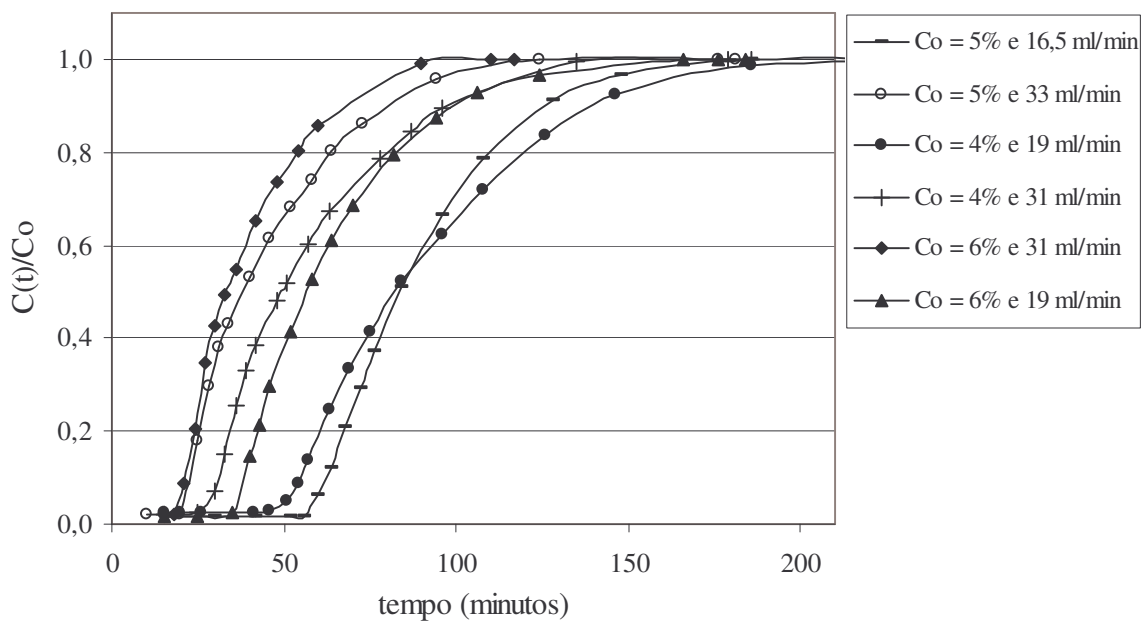


Figura 35 – Curvas de ruptura

Para caracterizar a curva de ruptura, escolheram-se duas concentrações, a concentração de ruptura e a concentração de exaustão. Estas duas concentrações são relativamente arbitrárias, sendo que a concentração de ruptura normalmente equivale a 10 % da concentração de alimentação e a concentração de exaustão a 100 % da concentração de alimentação.

Da observação das curvas de ruptura apresentadas acima, pode-se ter uma idéia de todo o comportamento de remoção de ácidos graxos pela resina, quando operando na coluna. Pode-se identificar regiões do comportamento que vão desde o início da saturação da resina (ponto de ruptura), na qual se inicia a elevação brusca da curva, até a saturação total da resina, quando $C(t)/C_o = 1$, ou seja, quando a concentração de saída da coluna é igual à concentração da solução de alimentação. Desta forma, podem ser estimados das curvas de ruptura não só o tempo de operação da coluna até saturação total, como a quantidade de ácido removido pela resina durante a operação e outras informações do processo em coluna.

A Tabela 13 apresenta os valores estimados para o ponto de ruptura ($C(t)/C_o = 0,1$) e saturação total ($C(t)/C_o = 1$) da coluna, para cada condição de ensaio estudada. Estes valores foram estimados graficamente a partir das curvas de ruptura obtidas com os dados experimentais.

Tabela 13 – Pontos de ruptura e saturação total da resina.

Condição do ensaio Co(% em massa) e vazão (ml/min)	Ponto de ruptura (min)	Saturação total da coluna (min)
4 % e 19	55 ± 1	198 ± 2
6 % e 19	38 ± 1	155 ± 2
4 % e 31	31 ± 1	136 ± 2
6 % e 31	22 ± 1	95 ± 2
5 % e 16,5	63 ± 1	180 ± 2
5 % e 33	22 ± 1	120 ± 2
3,5 % e 25	55 ± 1	176 ± 2
6,5 % e 25	26 ± 1	124 ± 2
5 % e 25	36 ± 1	135 ± 2
5 % e 25	32 ± 1	133 ± 2
5 % e 25	33 ± 1	132 ± 2

Observando-se as curvas das Figuras 34 e 35 e a Tabela 13, nota-se que quanto maior a vazão e a concentração inicial da alimentação, mais rápido é o processo, mais rápido atinge-se o ponto de ruptura. É um resultado esperado, já que quanto maior a vazão maior quantidade de solução é colocada em contato com a resina, permitindo assim uma troca iônica maior entre resina e solução do que nos casos com baixa vazão. A maior concentração da solução de alimentação também permite uma maior possibilidade de troca iônica entre a resina e a solução, já que há maior quantidade de soluto disponível para ser adsorvido pela resina. Logo, uma maior movimentação da frente de saturação é observada. No entanto, este efeito tende a fazer com que a curva na região de ruptura seja menos vertical, já que uma alta vazão pode fazer com que o tempo para troca iônica não seja suficiente, gerando perda de eficiência da coluna de resina.

Ainda da análise das curvas de ruptura pode-se também verificar a influência da forma da curva no desempenho da adsorção em leito fixo. Da área acima da curva para

$C(t)/C_o \leq 0,1$, ou seja, na concentração de saída até 10 % da concentração de alimentação que caracteriza a ruptura, determina-se a quantidade de soluto retida no leito, isto é, a capacidade utilizada da coluna. Já a área abaixo da curva para $C(t)/C_o \leq 0,1$ representa a quantidade de soluto remanescente no efluente. Conforme FOUST e colaboradores (1982), o coeficiente angular da curva é uma função da velocidade de adsorção, sendo que um soluto que é adsorvido muito rapidamente resulta em uma curva quase vertical. Conforme já mencionado anteriormente, a forma das curvas de ruptura também refletem influências do equilíbrio e cinética de adsorção, sendo que quanto mais vertical for a curva no ponto de ruptura, mais favorável é o processo, ou seja, maior é a preferência do soluto pela resina, a troca iônica é rápida e há um menor efeito combinado de resistência externa à transferência de massa e dispersão axial. Desta forma, observando as curvas das Figuras 34 e 35, pode-se dizer que estas de uma forma geral refletem uma tendência de inclinação semelhante entre si, indicando um comportamento favorável de remoção de ácidos graxos, com um processo de troca iônica relativamente rápido. As características da resina, como grau de *crosslinking*, efeito de *swelling* e acessibilidade aos poros, são favoráveis à troca iônica, sendo observado também um efeito de dispersão axial e resistência externa a transferência de massa relativamente baixos.

Pode-se notar nas Figuras 34 e 35 que, das 11 curvas apresentadas para diferentes condições de operação, as mais íngremes são as curvas para as quais o processo de saturação é mais rápido, como nas condições $C_o = 5 \%$ e 33 ml/min, $C_o = 6,5 \%$ e 25 ml/min, $C_o = 5 \%$ e 25 ml/min e $C_o = 6 \%$ e 31 ml/min. Estas curvas são aquelas com adsorção mais rápida, mais favoráveis à remoção de soluto e com efeitos cinéticos baixos.

Também da análise das curvas de ruptura, segundo SRIDHAR *et al.* (1994), podem ser obtidas 2 eficiências do processo de troca iônica:

- ✓ Eficiência de recuperação do soluto, $\epsilon_r = A1 / (A1 + A2)$
- ✓ Eficiência de utilização do leito, $\epsilon_f = A1 / (A1 + A3)$

Sendo

A1 = a capacidade usada da coluna ou de ruptura (área acima da curva até o ponto de ruptura)

A2 = quantidade de soluto que sai no efluente (área abaixo da curva até o ponto de ruptura)

A3 = capacidade da coluna não utilizada (área acima da curva após a ruptura)

A Figura 3 apresentada no item 3.5.3, ilustra melhor as definições destas áreas.

Sendo assim, uma eficiência máxima de recuperação do soluto e eficiência máxima de utilização do leito só é obtida quando a inclinação da curva de ruptura é praticamente vertical.

A partir das curvas de ruptura obtidas com os dados experimentais (apêndice III), puderam ser obtidos os valores para as áreas A1, A2 e A3 e para as eficiências, conforme descrito acima, assim como a função resposta ($\epsilon_r \cdot \epsilon_t$ / tempo de ruptura) do planejamento experimental. Para tal foi empregado o cálculo integral de áreas utilizando-se o método dos retângulos. Com estes valores pode-se avaliar quantitativamente as diferentes condições estudadas quanto à capacidade efetiva de utilização da coluna, capacidade de ruptura, eficiências, etc.

A Tabela 14 apresenta os valores calculados para as áreas da curva de ruptura, da função resposta do planejamento e das eficiências para as 11 curvas obtidas experimentalmente.

Tabela 14 – Eficiências e função resposta para os ensaios em coluna

Condição do ensaio	A2 (g ácido)	A1 (g ácido)	A3 (g ácido)	(A1+A3) (g ácido)	ϵ_r	ϵ_f	$\frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_f}{t \text{ de ruptura (min}^{-1})}$
Co = 4 % massa e 19 ml/min	0,86	33,90	23,47	57,38	0,97	0,59	0,010
Co = 6 % massa e 19 ml/min	0,66	35,03	24,60	59,63	0,98	0,59	0,015
Co = 4 % massa e 31 ml/min	0,73	32,03	28,32	60,35	0,98	0,53	0,017
Co = 6 % massa e 31 ml/min	0,76	34,12	28,13	62,25	0,98	0,55	0,024
Co = 5 % massa e 16,5ml/min	0,81	40,34	18,12	58,46	0,98	0,69	0,011
Co = 5 % massa e 33 ml/min	0,51	28,22	31,04	59,26	0,98	0,48	0,021
Co = 3,5 % massa e 25 ml/min	0,90	38,97	21,44	60,41	0,98	0,65	0,011
Co = 6,5 % massa e 25 ml/min	0,58	33,53	27,85	61,39	0,98	0,55	0,021
Co = 5 % massa e 25 ml/min	0,57	37,16	24,30	61,45	0,98	0,61	0,016
Co = 5 % massa e 25 ml/min	0,73	33,20	30,67	63,88	0,98	0,52	0,016
Co = 5 % massa e 25 ml/min	0,72	33,80	28,02	61,83	0,98	0,55	0,016

Analisando as curvas apresentadas nas Figuras 34 e 35 e a Tabela 14, pode-se notar que uma ótima eficiência de recuperação do soluto foi obtida para todos os casos (98 %) até a ruptura, pois todas as curvas apresentam uma área muito pequena abaixo da curva até o ponto de ruptura em comparação com a área acima da mesma. Isto reflete a alta capacidade da resina em reter o ácido graxo, já que a área A2 representa a quantidade de soluto que sai no efluente até a ruptura e A1 o quanto fica retido na resina. A eficiência de utilização do leite para todos os casos gira em torno de 50 a 70 %, isto é visível também nas Figuras 34 e 35, já que as curvas não se apresentam muito íngremes, existindo uma área A3 significativa, que representa a capacidade não utilizada da coluna. Vale mencionar que a soma das áreas A1 e A3 representam a quantidade de soluto efetivamente adsorvido na

coluna durante o processo, no entanto a área A1 é considerada como a capacidade de ruptura ou capacidade utilizada da coluna, pois até o ponto de ruptura é como se a adsorção na resina ocorresse com uma eficiência próxima a 100 %, ou seja, é como se todo o potencial de adsorção da resina estivesse sendo utilizado, sem perdas e, é também quando ocorre a maior parte da adsorção do soluto na resina. A região A3 é considerada uma capacidade não utilizada da resina, ou melhor, uma capacidade não eficientemente utilizada, para a qual a eficiência de remoção não é de 100 %, como se a resina estivesse sendo sub-utilizada a partir de um certo ponto; a adsorção na resina torna-se menos eficiente devido a limitações de transferência de massa. Portanto, do ponto de vista de processo, o ponto de ruptura representa o período máximo durante o qual se alcança os objetivos da separação desejada.

O experimento com maior área acima da curva para $C(t)/C_o = 0,1$, ou seja com maior capacidade de remoção de soluto, do ponto de vista de processo, é a curva com $C_o = 5\%$ e 16,5 ml/min, sendo também a que possui o maior tempo para atingir o ponto de ruptura, aproximadamente 63 minutos. Esta também é a curva com a menor capacidade não utilizada da coluna (A3), sendo, portanto a curva com melhor eficiência de utilização do leito.

Para a análise das curvas do ponto de vista de otimização de processo, na obtenção dos dados assim como na análise dos resultados, um planejamento experimental com análise de superfície de resposta foi empregado. Para o estudo da maximização da capacidade de remoção de ácidos graxos pela coluna de resina a função resposta definida através das eficiências de recuperação e utilização por unidade de tempo foi considerada mais representativa, já que leva em consideração, além da capacidade efetivamente utilizada da resina (A1), a capacidade não utilizada (A3) assim como as perdas de soluto (A2), num intervalo de tempo no qual a operação é ótima (até o tempo de ruptura). Desta forma, objetivou-se obter à partir da análise desta função resposta a condição para a qual tem-se máxima eficiência de recuperação juntamente com máxima eficiência de utilização num menor tempo (ou seja, que gere maior produtividade, permitindo que, sob certas condições de operação otimizadas, a coluna opere mais vezes, tornando o processo em coluna mais produtivo).

A Tabela 14 apresenta a função resposta para cada curva do planejamento experimental. O objetivo foi obter a faixa de operação de vazão e concentração de alimentação para a qual a função resposta é máxima.

Foi obtido a partir do planejamento experimental que, tanto a vazão como a concentração de alimentação, nas faixas estudadas, exercem influência positiva e de mesma proporção sobre a função resposta, sendo obtido um modelo para maximização da função resposta com coeficiente de correlação de 0,99 e erro máximo de 7 % entre o valor predito e o experimental. A análise estatística desta resposta é apresentada no apêndice IV.

O modelo empírico obtido é apresentado a seguir:

$$\frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_f}{\text{tempo (min)}} = 0,0163 + 0,0038 (X_1) + 0,0032 (X_2) + 0,0007 (X_1 \cdot X_2) \quad (29)$$

Onde X_1 e X_2 são as variável codificadas.

Outras funções resposta foram testadas para a análise de otimização do processo em coluna, sendo obtido destes estudos estatísticos modelos de otimização com coeficientes de correlação entre 0,86 e 0,79, valores estes inferiores ao obtido para a função resposta considerada, refletindo desta forma que a função resposta utilizada para otimização foi realmente representativa do processo, sendo a melhor resposta para análise de otimização. Os resultados estatísticos das análises feitas com outras funções resposta são apresentados no apêndice IV.

A seguir as Figuras 36 e 37 ilustram o efeito de cada parâmetro sobre a maximização da função resposta.

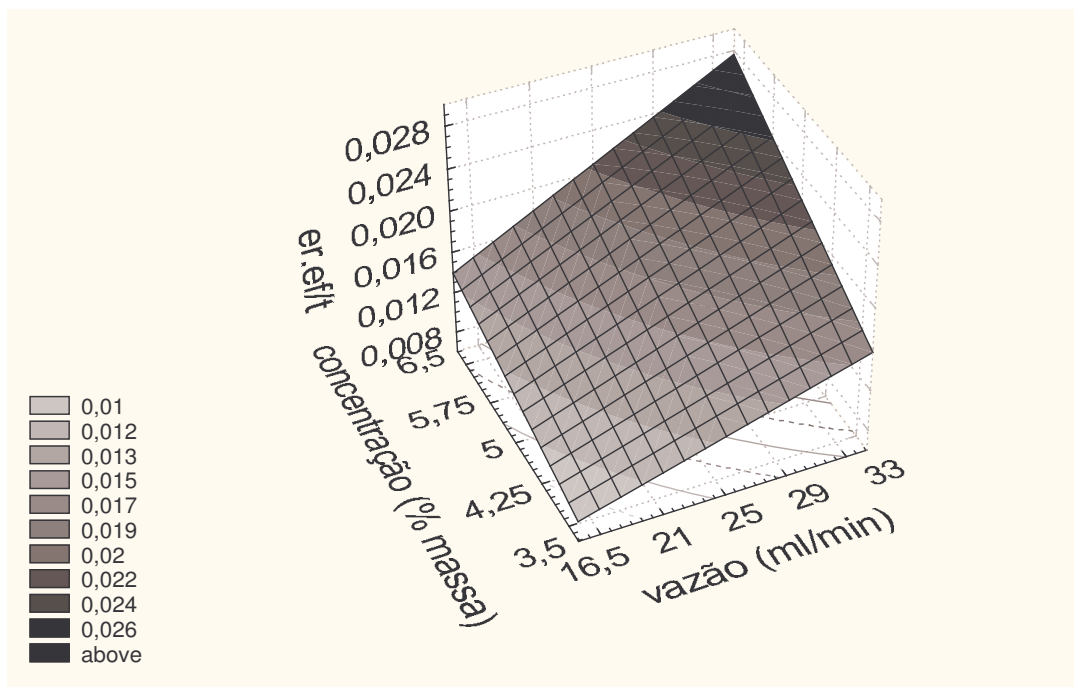


Figura 36 – Superfície de resposta dos efeitos dos parâmetros vazão e concentração na alimentação sobre a função resposta ($\epsilon_r \cdot \epsilon_f / t$).

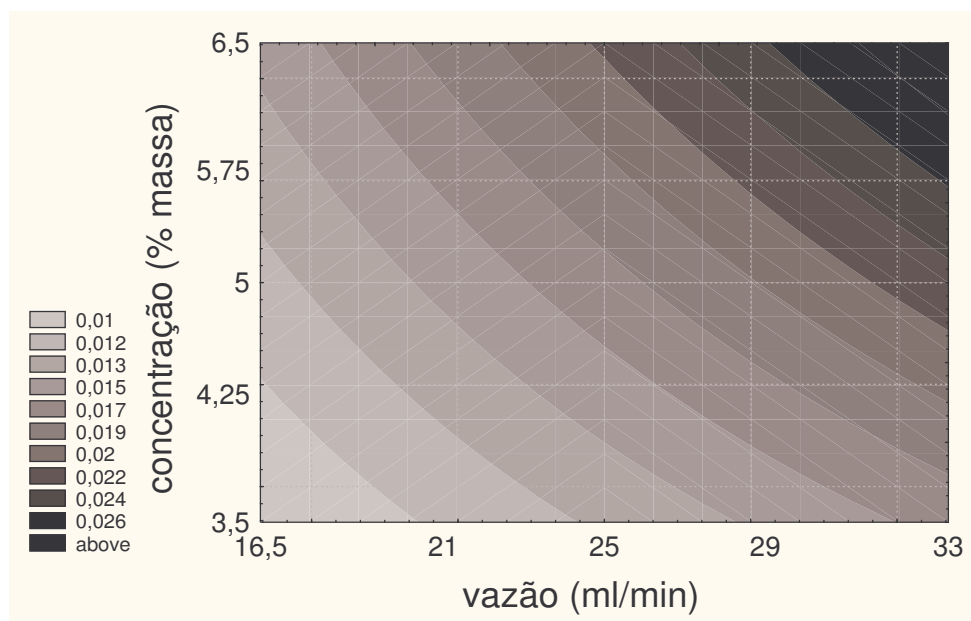


Figura 37 – Efeito da concentração e vazão de alimentação sobre a função resposta ($\epsilon_r \cdot \epsilon_f / t$).

Pode-se notar nas Figuras 36 e 37 que a região ótima de operação da coluna está em concentrações de alimentação acima de 5 % e vazões acima de 25 ml/min. Pode-se notar que o ensaio que obteve o melhor valor para a função resposta, de 0,024, aquele que removeu mais acidez com menos perdas em menos tempo, foi o ensaio conduzido a 6 % de acidez e 31 ml/ min, condições de operação estas que estão na região ótima de operação obtida do estudo estatístico de maximização do processo.

O modelo obtido apresentou um coeficiente de correlação alto (0,99), significando que 99 % dos dados são explicados pelo mesmo. Com a otimização os parâmetros vazão de alimentação e concentração da solução de alimentação tendem aos maiores valores estudados (6,5 % e 33 ml/min). Por este motivo estes parâmetros foram fixados nos limites superiores para o estudo em coluna contendo óleo vegetal + ácido graxo + nutracêutico.

5.2.3 CURVA DE RUPTURA PARA O ESTUDO EM COLUNA COM ÓLEO + ÁCIDOS GRAXOS + NUTRACÊUTICO

Os resultados experimentais da operação em coluna obtidos para o estudo envolvendo óleo de farelo de arroz + ácido oléico + γ -orizanol, sob a melhor condição de vazão de alimentação (33 ml/min) e concentração de ácido oléico na solução de alimentação (6,5%) obtida do planejamento experimental, são apresentados na Figura 38, representando as curvas de ruptura (*breakthrough*) para cada componente do sistema, expressas em termos da razão entre a concentração do componente na fase líquida em cada instante e a concentração inicial do componente na alimentação versus tempo.

Os dados experimentais, assim como o desvio padrão e coeficiente de variação, para as determinações são apresentados no apêndice V.

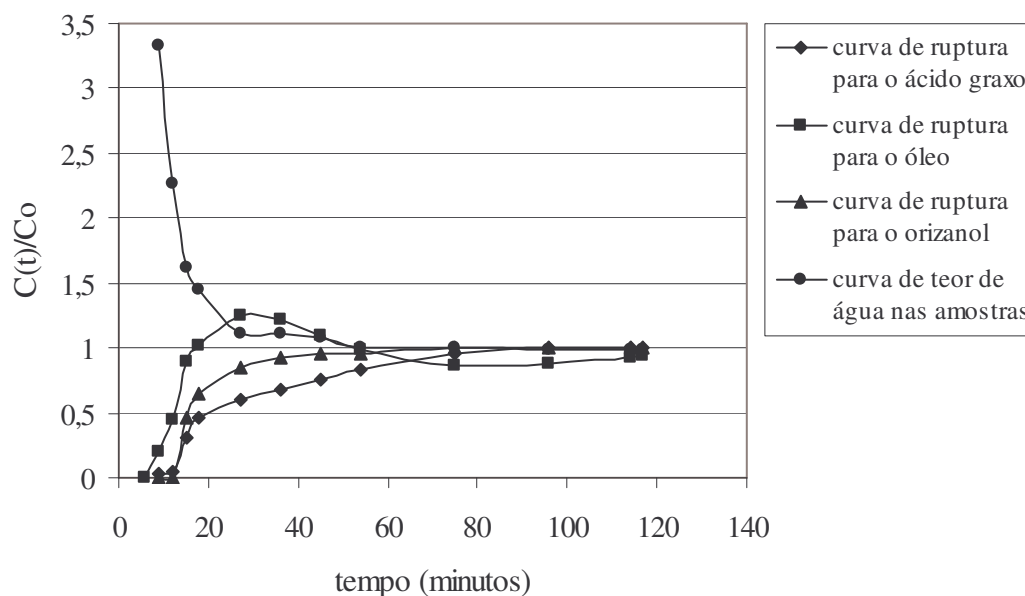


Figura 38 – Curvas de ruptura para os componentes da solução.

Neste estudo, o objetivo foi o de verificar o comportamento da resina com relação à remoção de ácidos graxos, na presença de uma solução contendo etanol azeotrópico + ácido oléico + óleo de arroz + nutracêutico (γ -orizanol). Assim pode ser avaliada a capacidade da resina de remover ácidos graxos livres, assim como o nutracêutico, além de poder ser verificada qual a influência do óleo no processo de adsorção.

Conforme pode-se notar na Figura 38, o óleo é o componente proporcionalmente com menor adsorção na resina, em menos de 9 minutos a relação $C(t)/C_0 = 0,1$ foi atingida; para o ácido oléico e o nutracêutico (γ -orizanol), esta relação só foi obtida entre 12 e 15 minutos. Desta forma, pode-se dizer que o ácido oléico possui maior afinidade pela resina que os demais componentes, pois acredita-se que este componente seja o único que realmente sofre troca iônica com a resina, sendo os demais componentes apenas adsorvidos fisicamente na resina. Acredita-se que a curva de nutracêutico tenha um comportamento semelhante a do ácido pelo fato de este componente poder sofrer interação com o ácido aderido à resina, já que trata-se de uma molécula apolar, tendo assim preferência pelo ácido que pela solução alcoólica. Nota-se ainda que a curva de ruptura para o óleo possui um pico que vai além da relação $C(t)/C_0 = 1$, ou seja, existe mais óleo na saída da coluna em um

certo momento que na solução original. Também pode-se verificar que, inicialmente, o teor de água nas amostras também está acima da quantidade de água na solução inicial. Uma possível explicação para estes fatos é que tenha ocorrido formação de 2 fases líquidas no interior da coluna, já que o teor de água na corrente de saída apresentou-se muito alto, provavelmente resultado da formação de água devido a troca iônica ocorrida na resina entre os sítios ativos e o ácido graxo. Esta água formada inicialmente, quando há maior troca iônica entre o ácido e a resina, induz à formação de uma fase oleosa, por separação de fases, a qual pode ficar temporariamente oclusa nos poros da resina ou entre as partículas de resina. À medida que o processo de troca iônica diminui de intensidade e menor quantidade de água é formada, a geração, da fase oleosa também diminui, proporcionalmente. A fase oleosa formada no início do processo e temporariamente oclusa na resina causaria certa instabilidade no escoamento, dando origem a intervalos de tempo em que a concentração de óleo na corrente de saída chega a ultrapassar o valor de entrada.

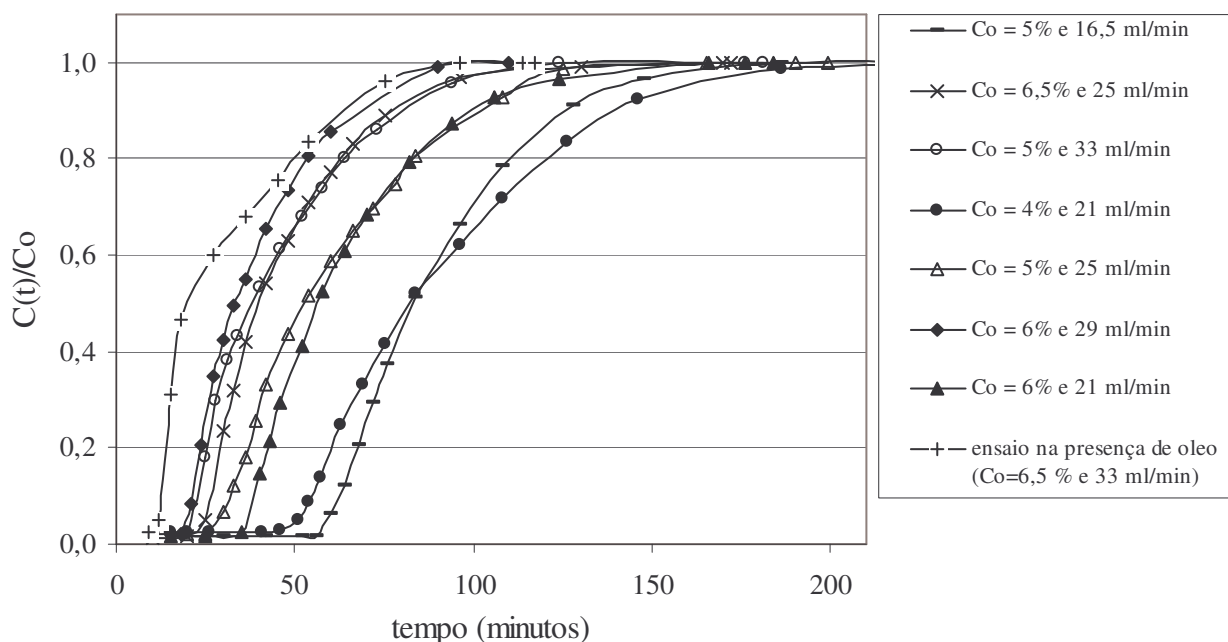


Figura 39 – Curvas de ruptura para o ácido oléico.

Observando as curvas de ruptura de cada componente, e comparando a forma destas com as curvas obtidas para os ensaios com ácido oléico apenas (Figuras 34 e 35), nota-se que as curvas apresentadas na Figura 39 para cada componente, são, de uma forma geral, mais íngremes. No caso da curva para o ácido, nota-se na Figura 38, que inicialmente a curva para o ácido no sistema com óleo é mais íngreme que as demais e com o tempo vai se achatando até a saturação, isso revela que, inicialmente, há uma tendência muito favorável à remoção do ácido graxo, porém acredita-se que, devido à adsorção do óleo e do nutraceutico na resina, estes dois componentes podem influenciar na capacidade da resina em remover ácidos graxos da solução, por isso o aspecto achatado da curva após certo tempo de operação. A influência da presença do óleo e do nutracêutico, pode ocorrer pela restrição ao acesso nos sítios causada pela adsorção do óleo e do nutracêutico, já que tratam-se de moléculas relativamente grandes se comparadas ao ácido oléico. Nota-se também na Figura 39 que o ponto de ruptura, assim como o de saturação, para a curva de ácido na presença de óleo foram atingidos mais rapidamente que para os outros casos apenas contendo ácido oléico, isso ocorreu devido à utilização de vazão e concentração maiores, mas o fato de haver impedimentos para a remoção de ácidos graxos com o tempo também pode ter contribuído para que este fato ocorresse. Na Figura 38, nota-se que a curva de ruptura do óleo e nutracêutico aparentam ser bem mais íngremes que a curva do ácido, principalmente a curva para o óleo. Acredita-se que este fato pode ter ocorrido pelo fato de as moléculas de óleo, assim como a de nutracêutico, possuírem maiores dimensões que a de ácido oléico, tendo estes componentes uma menor acessibilidade aos poros da resina, após certo tempo de operação, ocorrendo assim à saturação da resina para estes componentes primeiramente.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

- ✓ A resina aniônica forte foi a resina com melhor desempenho na remoção de ácidos graxos, comportamento esperado pelo fato de ser uma resina altamente dissociada, favorável à remoção de ácidos fracos.
- ✓ No estudo de equilíbrio, as isotermas de equilíbrio obtidas para diferentes condições experimentais possuíram comportamento muito semelhante e favorável ($0 < K_d < 1$) à remoção dos ácidos graxos, sendo bem descritas pelo modelo de Langmuir. Não foi verificada influência do teor de água no etanol e da temperatura, nas faixas estudadas, sobre o comportamento das isotermas, tendo isso se refletido nos valores dos parâmetros q_m e K_d obtidos do ajuste das curvas ao modelo de Langmuir. Desta forma, um único ajuste pôde ser feito com todos os dados coletados a diferentes condições, sendo obtidos valores de $q_m = (1,32 \pm 0,01)$ g ácido/g resina seca e $K_d = (2,60 \pm 0,2) \times 10^{-6}$ g ácido/ g solvente, com um desvio entre dados experimentais e calculados de 3,03 % .
- ✓ O modelo de Freundlich também foi utilizado para ajuste dos dados como forma de comparação com o ajuste realizado com o modelo de Langmuir. Apesar de os erros de ajuste obtidos para este modelo não serem altos, chegando até 5,06 %, foi verificado que estes erros foram maiores que os obtidos para o ajuste empregando-se Langmuir; além disso foi verificado que o modelo não foi capaz de descrever a tendência de saturação da resina, assim como sua tendência brusca de queda em concentrações baixas.
- ✓ O modelo de Langmuir foi o mais representativo do comportamento de equilíbrio de troca iônica para o sistema graxo estudado.
- ✓ O comportamento verificado no estudo de equilíbrio demonstrou grande afinidade entre a resina e o ácido graxo, sendo que esta refletiu uma grande capacidade de remoção de ácidos graxos de soluções orgânicas.

- ✓ Devido às observações feitas no estudo de equilíbrio, a decisão de fixar o teor de água no etanol próxima a concentração azeotrópica e a temperatura em 25°C para os demais estudos, cinéticos e em leito fixo, mostrou-se coerente.
- ✓ Os estudos cinéticos possibilitaram verificar o comportamento de transferência de massa do soluto para a resina, sendo verificado um processo de transferência de massa rápido (aproximadamente 30 minutos), que é justificado pelo uso de resina com baixo grau de *crosslinking* (poros grandes), se comparado com o tamanho do ácido graxo, além do uso de uma resina que permite um efeito *sweeling* maior com solvente orgânico, com uma correspondente maior acessibilidade e difusão do soluto pelos poros. Para baixos graus de agitação (iguais ou menores que 157 rpm) não é possível desprezar a resistência externa à transferência de massa. Para agitações de 922 e 760 rpm a resistência externa mostrou-se desprezível, concentrando-se a resistência a transferência na difusão nos poros. O comportamento cinético mostrou-se bem representado pelo modelo de resistência a transferência de massa no poro, já que o ajuste dos dados experimentais geram desvios entre valores calculados e experimentais de no máximo 5,7 %, sendo obtido o parâmetro D_{ef} , com ordem de grandeza de $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-17}$ e $(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-17}$ m²/s, o qual foi levemente influenciado pela concentração inicial da solução.
- ✓ Nos estudos em leito fixo para a recuperação de ácido graxo, das curvas de ruptura obtidas para diferentes condições de vazão de alimentação e concentração inicial de ácido graxo na solução de alimentação, foi possível verificar influências do equilíbrio, assim como da cinética e também dos parâmetros de operação. De um modo geral as curvas refletiram um processo favorável de remoção de ácidos graxos, com um rápido processo de troca iônica favorecido pelas características da resina utilizada, efeito de *swelling* e acessibilidade aos poros, além de um efeito baixo de resistência à transferência de massa externa e dispersão axial.
- ✓ As curvas de ruptura ainda permitiram o cálculo de diferentes parâmetros como capacidades de adsorção, eficiências, etc, sendo verificado para as diferentes condições de operação da coluna uma eficiência de recuperação do soluto em torno

de 98 %, reforçando a tendência favorável de remoção de ácido graxo, e uma eficiência de utilização do leito em torno de 50 a 70 %.

- ✓ Do estudo estatístico, feito à partir do planejamento experimental para o ensaio em leito fixo, foi possível definir os parâmetros do processo para os quais a resina é utilizada mais eficientemente com relação à remoção de ácidos graxos e o tempo de operação. Uma função resposta que reflete da melhor maneira possível a eficiência foi analisada com o objetivo de maximização da remoção da quantidade de ácido graxo com mínimas perdas em menor tempo. Sendo identificada resposta máxima na vazão de 33 ml/min e concentração inicial $C_o = 6,5\%$.
- ✓ No estudo em leito fixo para o sistema contendo óleo vegetal + ácido graxo + nutracêutico, foi verificado uma tendência à adsorção do óleo na resina, a qual diminui a capacidade de remoção de ácido graxo pela resina; a curva de ruptura do ácido graxo teve comportamento diferente em relação aos ensaios anteriores sendo verificada uma curva de ruptura mais achatada, principalmente próximo da região de saturação, refletindo a perda na capacidade de remoção de ácidos graxos pela resina ao longo do tempo.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES

A seguir apresentam-se algumas sugestões para trabalhos futuros e para a continuidade deste trabalho.

- ✓ Modelagem do processo em leito fixo com resinas de troca iônica, através da busca de modelos que possam descrever o comportamento das curvas de ruptura para remoção de ácidos graxos.
- ✓ Estudo de equilíbrio, cinética e coluna de sistemas simulando sistemas reais multicomponentes.
- ✓ Estudo do emprego de outros solventes e mistura de solventes no tratamento de misturas graxas em resinas de troca iônica.
- ✓ Estudo de outras possíveis aplicações de resinas de troca iônica no tratamento de misturas graxas seja no refino de óleos, seja na recuperação de compostos de interesse (nutracêuticos) de resíduos do refino de óleos.
- ✓ Estudo da influência de outros parâmetros, e/ou de outras faixas de variação dos parâmetros do sistema sobre o equilíbrio, cinética e coluna em resina de troca iônica.
- ✓ Estudo mais detalhado da influência da concentração inicial da solução sobre a transferência de massa, através do emprego de outros modelos cinéticos, mais completos.
- ✓ Estudo da regeneração da resina de troca iônica.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADLOF, R.O.; EMKEN, E.A. Partial argentation resin chromatography (PARC): III. The effects of sodium ion incorporation and solvent on the separation of mixture of fatty acids, of fatty esters, and of triglycerides. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.2, p.99-101, 1981.

AKERKAR, V.G.; KARALKAR, N.B.; SHARMA, R.K.; SALUNKHE, M.M. Synthesis and properties of new chelating resin with a spacer containing α -nitroso- β -naphthol as the functional group. *Talanta*, v. 46, n. 6, p. 1461-1467, 1998.

AMARA, M.; KERDJOUDJ, H. Modification of the cation exchange resin properties by impregnation in polyethyleneimine solutions: application to the separation of metallic ions. *Talanta*, v. 60, p. 991-1001, 2003.

AN, H.K.; PARK, B.Y.; KIM, D.S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*, v. 35, p. 3551-3556, 2001.

ANASTHAS, H.M.; GAIKAR, V.G. Adsorptive separation of alkylphenols using ion exchange resins. *React. Funct. Polym.*, v. 39, p.227-237, 1999.

ANASTHAS, H.M.; GAIKAR, V.G. Adsorption of acid on ion exchange resin in non-aqueous conditions. *React. Funct. Polym.*, v. 47, p.23-35, 2001.

ANDREWS, A.T. Bovine milk acid phosphatase: III. Purification and characterization of the enzyme. *Bioch. Bioph. Acta (BBA)- Protein Structure*, v. 434, p. 345-353, 1976.

ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A.J.A. Deacidification of corn oil with ethanol. I- Equilibrium Data. 9th World Congress of Food Science and Technology, Budapeste, Hungria, 1995.

ANTONIASSI, R.; ESTEVES, W.; MEIRELLES, A.J.A. Pretreatment of corn oil for physical refining. *J.Am. Oil Chem. Soc.*, v.75, n.10, p.1411-1415, 1998.

ANTONIO DE LUCAS, J.L.; CANIZARES, P.; RODRIGUEZ, J.F.; GRACIA, I. Potassium removal from water – methanol – polyol mixtures by ion exchange on amberlite 252. *Chem. Eng. J.*, v. 66, p. 137-147, 1997a.

ANTONIO DE LUCAS, J.L.; CANIZARES, P.; RODRIGUEZ, J.F. Ion exchange kinetics for the removal of potassium from crude polyols on strong acid resins. *Sep. Sci. Technol.*, v. 32, p. 1805-1820, 1997b.

ANTONIO DE LUCAS, J.L.; VALVERDE, M.C.R.; GOMEZ, J.; RODRÍGUEZ, J. Ion exchange equilibria in nonaqueous and mixed solvents on the cationic exchanger Amberlite Ir 120. *J. Chem. Eng. Data.*, v. 46, p. 73-78, 2001.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, desenvolvido pelo governo federal, vinculado ao Ministério da Saúde, 13 out. 1999. Apresenta a Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Fixar a identidade e as características mínimas de qualidade a que devem obedecer aos óleos e gorduras vegetais. Disponível em: < <http://www.anvisa.com.br> >. Acesso 19/ set/ 2002.

ARAUJO, M.O.D. Adsorção de albumina de soro bovino em resinas trocadoras de íons. Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998, 85p.

ARÉVALO, E.; RENDUELES, M.; FERNANDEZ, A.; DIAZ, M. Equilibrium and simulation of the operation for the adsorption of albumin proteins in a iodicacetic Cu bounded ion exchange resin (IMAC). *Sep. Purif. Techn.*, v. 18, p. 217-225, 2000.

ASEM, A.A.; AHMED, M.D.; AHMED, M.Y. Synthesis of amine and thio chelating resins and study of their interaction with zinc (II), cadmium (II) and mercury (II) ions in their aqueous solutions. *React. Funct. Polym.*, v. 56, p. 75-82, 2003.

ATKINS, P.W. *Physical chemistry*. 3º ed. New York: W.H. Freeman and Company, 1986. 857 p.

AZEREDO, M.A.A.; AZEREDO, L.C.; SOARES, J.C.A.; Determinação de potássio em mel após precipitação com tetrafenilborato de sódio e separação em coluna de troca iônica. *Química. Nova*. v. 21, n. 5, p. 651-654, 1998.

BARBOZA, M.; ALMEIDA, R.M.R.G.; HOKKA, C.O. Influence of temperature on the kinetics of adsorption of clavulanic acid by ionic exchange. *Biochem. Eng. J.*, v. 14, p. 19-26, 2003.

BARRALES, P.O. ; DE CORDOVA, M.L.F.; DIAZ, A.M. Indirect determination of ascorbic acid by solid-phase spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta.*, v. 360, n. 1, p. 143-152, 1998.

BARRETO JUNIOR, A.G.; CARVALHAES, S.F.; TADDEU, L.E.M.; BISCAIA, E. Adsorção de produtos naturais (ácidos carboxílicos) em resinas de troca iônica: determinação da cinética e da isoterma de equilíbrio. 23º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, Brasil, 2000.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A.J.A. Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid and short-chain alcohols. *J. Chem. Eng. Data.*, v. 44, p. 1360 – 1364, 1999a.

BATISTA, E.; MONNERAT, S.; STRAGEVITCH, L.; PINA, C.G.; GONÇALVES, C.B.; MEIRELLES, A.J.A. Prediction of Liquid-liquid equilibrium for systems of vegetable oils, fatty acids and ethanol. *J. Chem. Eng. Data.*, v. 44, p. 1365 – 1369, 1999b.

BATISTA, E.; WOLF MACIEL, M.R.; MEIRELLES, A.J.A. Simulation of the deacidification of vegetable oil by liquid-liquid extraction. *PRESS'99 2nd Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction*, Proceedings, may 31-june 2, 1999c, Budapest, Hungary, p.163-168.

BELTER, P. A .; CUSSLER, E.L.; HU, W. *Bioseparations: downs tream processing for biotechnology*. New York: John Wiley & sons, 1988, 368 p.

BENITEZ, P.; CASTRO, R.; BARROSO, C.G. Removal of iron, copper and magnese from white wines through ion exchange techniques: effects on their organoleptic characteristics and susceptibility to browning. *Anal. Chim. Acta.*, v. 458, p. 197-202, 2002.

BHATTACHARYYA, A.C.; MAJUMDAR, S.; BHATTACHARYYA, D.K. Refining of FFA rice bran oil by isopropanol extraction and alkali neutralization. *Oléagineux*, v.42, n.11, p.431-433, 1987.

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. *Introdução a Química de Alimentos*, 2^o ed, Varela, 1995.

BODAMER, G.W. Behavior of ion exchange resins in solvents other than water. *Ind. Eng. Chem.*, v.45, p. 2577, 1953.

BONCUKCUOLU, R.; YLLMAZ, A.E.; KOCAKERIM, M.M.; ÇOPUR, M. An empirical model for kinetics of boron removal from boren-containing wastewaters by íon exchange in a batch reactor. *Desalination.*, v. 159, p. 166, 2004.

BOUDY, V.; VOUTE, N.; PRADEAU, D.; CHAUMEIL, J.C. Adsorption of an ionizable drug onto microspheres: experimental and modeling studies. *International J. Pharmaceutics*, v. 2, p. 13-22, 2002.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. J. On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 62, p. 1723, 1940.

CAO, X.; YUN, H.S.; KOO, Y. Recovery of l-(+) lactic acid by anion exchange resin Amberlite IRA – 400. *Biochem. Eng. J.*, v. 11, p. 189-196, 2002.

CARTIER, S.; TATOUD. L.; THEOLEYRE, M.A.; DECLOUX. M. Sugar refining process by coupling flocculation and crossflow filtration. *J. Food Eng.*, v. 32, p. 155-166, 1997.

CHEN, Q.; MOU, S.; HOU, X.; NI, Z. Simultaneous determination of caffeine, theobromine and theophylline in foods and pharmaceutical preparations by using ion chromatography. *Anal. Chim. Acta.*, v. 371, p. 287-296, 1998.

- CRANK, J. The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press, Oxford, 414 p., 1975.
- CRUZ, M.J. Adsorção de insulina em resina trocadora de íon utilizando leitos fixos e fluidizados. Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997, 118 p.
- CUNHA, O.A.A. Resinas de troca iônica – Purificação de produtos alimentícios. Palestra ministrada na Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP em 06 / 06 / 2003.
- DECKERE, E.A.M.; KORVER, O. Minor constituents of Rice bran oil as functional foods. Nutrition Reviews, v.54, n.11, p.120S-126S, 1996.
- DeJARLAIS, W.J.; ADLOF, R.O.; EMKEN, E.A. Acetonitrile as eluent in silver resin column chromatography. J. Am. Oil Chem. Soc., v.60, n. 5, p.83-85, 1983.
- DEMIR, N.; ACAR, J.; SARIOGLU, K.; MUTLU, M. The use of commercial pectinase in fruit juice industry. Part 3: Immobilized pectinase for mash treatment. J. Food Eng., v. 47, n. 4, p. 275-280, 2001.
- DORFNER, K. Ion Exchangers. Walter de Gruyter. Berlin. 1495p., 1991.
- EBRAHEEM, K.A.K.; HAMDI, S.T. Synthesis and properties of a copper selective chelating resin containing a salicylaldoxime group. React. Polym., v. 34, p. 5-10, 1997.
- EDWIN, V.C.; RUALES, J.; DORNIER, M.; SANDEAUX, J.; SANDEAUX, R.; POURCELLY, G. Deacidification of the clarified passion fruit juice (*P. edulis f. flavicarpa*). Desalinization., v. 149, p. 357-361, 2002.
- EDWIN, V.C.; DORNIER, M.; RUALES, J.; VAILLANT, F.; REYNES, M. Comparison between different ion exchange resins for the deacidification of passion fruit juice. J. Food Eng., v. 57, p. 199 – 207, 2003.
- EITENMILLER, R.R. Vitamin E content of fats and oils: Nutritional implications. Food Technol., v.51, n.5, p.78-81, 1997.
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nation , United Kingdon, 4-8 nov 1996. Report of 15^o Session of Codex Committee on Fats and Oils. Disponível em: < <http://www.fao.org> >. Acesso 19/set/2002.
- FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. Princípios das operações unitárias. 2^o ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 670 p.
- GABLE, R.W.; STROBEL, H.A. Nonaqueous ion exchange. I. Some cation equilibrium studies in methanol. J. Physic. Chem. v.60, p. 513, 1956.

GAIKAR, V.G.; MAITI, O. Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion exchange resins. *React. Funct. Polym.* n. 31, p. 155-164, 1996.

GERBERDING, S.J.; BYERS, C.H. Preparative ion-exchange chromatography of proteins from dairy whey. *J Chrom.*, v. 808, p. 141-151, 1998.

GIACOBELLO, S.; STORTI, G.; TOLA, G. Design of a simulated moving bed unit for sucrose-betaine separations. *J. Chrom. A.*, v. 872, p. 23-35, 2000.

GONÇALVES, C.B.; PINA, C.G.; MEIRELLES, A.J.A. Liquid-liquid equilibrium data for the system corn oil/oleic acid/ethanol. 10th World Congress of Food Science & Technology, 3-8 outubro de 1999, Sydney, Australia, p.119.

HARLAND, C.E.; Ion exchange theory and practice. Royal society of chemistry paperbacks, 2 ed., 285 p. 1994.

HARTMAN, L. Tecnologia Moderna da indústria de óleos vegetais. Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, 330p., Campinas, 1971.

HELFFERICH, F. Ion Exchange. McGraw – Hill Book Company, inc. New York., p. 624, 1962.

HIESTER, N.K.; VERMEULEN, T.; KLEIN, G. Adsorption and ion Exchange. In *Chemical Engineer's Handbook*, ed. Perry, J.H. 4 edição. Mc graw Hill. New york. Section 16 p.1-40. 1963.

HUFTON, J.R.; RUTHVEN, D.M. Diffusion of light alkanes in silicalite studied by the zero length column method. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, p. 2379-2386, 1993.

IBA, N.; SERRES.V.; BENJELLOUN.B.; DELMAS.M.; GASET.A. Separation of methyl-linoleate and linolenate on silver ion exchange resins. *Revue francaise des corps gras.*, n.39, p. 153-160, 1992.

IBANEZ GONZALEZ, M.J.; ROBLES MEDINA, A.; ESTEBAN CERDAN, L.; CAMACHO PAEZ, B.; GIMENEZ GIMENEZ, A.; MOLINA GRIMA, E. Adsorption equilibria of fatty acids between methanol/water and reversed phase chromatography adsorbents. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.78, n.3, p.277-283, 2001.

INDYK, H.E.; EDWARDS, M.J.; WOOLLARD, D.C. High performance liquid chromatographic analysis of lactose-hydrolysed milk. *Food Chem.* v. 57, p. 575-580, 1996.

JAWAD, I.M.; KOCHHAR, S.P.; HUDSON, B.J.F. Quality characteristics of physically refined soyabean oil: effects of pre-treatment and processing time and temperature. *J. Food Technol.*, v.18, n.3, p.353-360, 1983.

JIANLONG, W.; XIANGHUA, W.; DING, Z. Production of citric acid from molasses integrated with in-situ product separation by ion-exchange resin adsorption. *Bioresource Technology*. v. 75, p. 231-234, 2000.

KARADJOVA, I.; BELGIN, I.; SEREF, G. Fractionation and speciation of Cu, Zn and Fe in wine samples by atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. v. 57, p. 581-590, 2002.

KARGER, J.; RUTHVEN, D.M. Diffusion in zeolites and other microporous solids, 605p, John Wiley & Sons, New York, 1992.

KAZUHIKO, T.; KAZUHOKU, O.; FRITZ, J.S. Ion exclusion chromatography of aliphatic carboxylic acids on a cation-exchange resin by elution with polyvinyl alcohol. *J. Chrom.*, v. 770, p. 211-218, 1997.

KAZUHIKO, T.; HISAO, C.; WENZHI, H.; KIYOSHI, H. Separation of carboxylic acids on a weakly acidic cation-exchange resin by ion exclusion chromatography. *J. Chrom.*, v. 850, p. 187-196, 1999.

KHAN, S.H.; RAHMAN, K. Inversion of sucrose solution by ion exchange: evaluation of reaction rate and diffusivity. *Chem. Eng. J.*, v. 61, n. 1, p. 7-12, 1996.

KIM, S.K.; KIM, C.J.; CHEIGH, H.S. Effect of caustic refining, Solvent refining and steam refining on the deacidification and color of rice bran oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 62, n. 10, p. 1492-1495, 1985.

KIM, J.; GODBER, J.; KING, J.; PRINYAWIWATKUL, W. Inhibition of cholesterol autoxidation by the nonsaponifiable fraction in rice bran in aqueous model system. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 78, p. 685-689, 2001.

KLAMPFL, C.W.; BUCHBERGER, W.; RIEDER, G.; BONN, G.K. Retention behavior of carboxylic acids on highly cross-linked poly(styrene-divinylbenzene)-based and silica-based cation exchangers. *J. Chrom. A.*, v. 770, p. 23-28, 1997.

KUNIN, R. ; MYERS, R.J. Ion Exchange Resins. John Wiley & Sons, Inc. new York. 212p., 1952.

LATIP, R.A.; BAHARIN, B.S.; CHE MAN, Y.B.; RAHMAN, R.A. Effect of adsorption and solvent extraction process on the percentage of caroteno extracted from crude palm oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 78, n. 1, p. 83-85, 2001.

LEHTO, J.; VAARAMAA, K.; LEINONEN, H. Ion exchange of zinc on an aminophosphonate-chelating resin. *React.Funct. Polym.*, v. 33, n. 1, p. 13-18, 1997.

LEIBOVITZ, Z.; RUCKENSTEIN, C. Our experiences in processing maize (corn) germ oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.60, p.347A-351A, 1983.

LEINONEN, H.; LEHTO, J. Ion-exchange of nickel by iminodiacetic acid chelating resin Chelex 100. *React. Funct. Polym.*, v. 43, n. 1, p. 1-6, 2000.

LING, D.; WU, G.; WANG, C.; WANG, F.; SONG, G. The preparation and characterization of an immobilized L-glutamic decarboxylase and its application for determination of L-glutamic acid. *Enzyme and Microbiol technol.*, v. 27, n. 7, p. 516-521, 2000.

LIU, H.; RUTHVEN, D.M. Diffusion in carbon molecular sieves. Fundamentals of adsorption. Proceedings of the fifth international conference on fundamentals of adsorption. Boston, Massachusetts, 1996.

LO, T.C.; BAIRD, M.H.; HANSON, C. Handbook of Solvent Extraction, 980p, John Wiley and Sons, New York, 1983.

LU, H.; MOU, S.; YAN, Y.; TONG, S.; RIVIELLO, J.M. On-line pretreatment and determination of Pb, Cu and Cd at the µg/l level in drinking water by chelation ion chromatography. *J. Chrom. A.*, v. 800, p. 247-255, 1998.

MAEDA, A.; ADACHI, S.; MATSUMO, R. Chromatographic separation of 3-ketoglucose and glucose or 3-ketocellobiose and cellobiose using a cation-exchange resin in potassium form. *Biochem. Eng. J.*, v. 13, p. 15-20, 2003.

MAHESWARI, M.A.; SUBRAMANIAN, M.S. Selective extraction of U (VI) and Th (IV) from high saline matrices using AXAD-16-BHBPD as chelating polymeric matrix. *Anal. Letters.*, v.36, p. 2875-2892, 2003.

MALLA, M.E.; ALVAREZ, M.B.; BATISTONI, D.A. Evaluation of sorption and desorption characteristics of cadmium, lead and zinc on Amberlite IRC-718 iminodiacetate chelating ion exchanger. *Talanta*. v. 57, p. 277-287, 2002.

McCASKILL, D.; ZHANG, F. Use of Rice bran oil in Foods. *Food Technol.*, v.53, n.2, p.50-52, 1999.

MIERS, J.A.J. Regulation of ion exchange resins for the food, water and beverage industries. *React. Polym.*, v. 24, p. 99-107, 1995.

MOLDES, A.B.; ALLONSO, J.L.; PARAJO, J.C. Recovery of lactic acid from simultaneous saccharification and fermentation media using anion exchange resins. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. v. 25, n. 6, p. 357-363, 2003.

MONNERAT, S.M. Desacidificação de óleos vegetais por meio de extração líquido-líquido: determinação de dados de equilíbrio. Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.M.V. Manual de soluções, reagentes e solventes. 2 ed. São Paulo. 627p. 1972.

NAMPOOTHIRI, K.M. e PANDEY, A . Fermentation and recovery of L-glutamic acid from cassava starch hydrolysate by íon-exchange resin column. Rev. Microbial., v. 30, n. 3, p. 258-264, 1999.

NAVEH, D.; TANG, J. Method of purifying protein. Biotechnol. Adv., v. 14, p. 534, 1996.

NOLL, K.E.; HAAS, C.N.; MENEZ, J.P.; AGUWA, A.A.; SATOH, M.; BELALIA, A.; BARTHOLOMEW, P.S. Direct differential reactor studies on adsorption from concentrated liquid and gaseous solutions. Fundamentals of Adsorption. Proceedings of the Engineering Foundation Conference. Bavaria, West Germany, 1983.

NORIMATSU, Y.; KUMAGAI, H.; NAGAI, R. Deamidation of wheat-flour gluten with ion exchange resin and its functional properties. J. Jpn Soc. Food Sci., v. 49, p. 639-645, 2002.

Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society. 3^o ed. AOCS Press: Champaign, IL, v. 1 and 2, 1988.

OHTA, K. *et.al.* separation of aliphatic carboxylic acids and benzenecarboxylic acids by ion-exclusion chromatography with various cation-exchange resin columns sulfuric acid as eluent. J. Chrom., v.997, p. 117-125, 2003.

OHZEKI, K. *et.al.*Preconcentration of nickel II in white wine using quinoxaline – 2,3 dithiol and a finely divided anion exchange resin for determination by solid-phase spectrophotometry. Microchem. J., v. 49, p. 256-264, 1994.

OKADA, T. Nonaqueous anion-exchange chromatography. I. Role of solvation in anion-exchange resin. J Chrom., n.758, p.19-28, 1997.

OKADA, T. Nonaqueous ion exchange chromatography and eletrophoresis approaches to nonaqueous solution chemistry and design of novel separation. J. Chrom., n.804, p.17-28, 1998.

OLIVEIRA, A.H.; Avaliação de um sistema de descoloração de caldas de açúcar para obtenção de açúcar líquido. Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

ORTHOEFER, F. T. Rice Bran oil ; Healthy Lipid Source. Food Technology, Chicago, v.50, n.12, p.62-64, 1996.

OSBORN, G.H.; Synthetic ion exchangers. Recent developments in theory and application. The Macmillan company, New york, 1 ed. 165p. 1956.

PALACIOS, V.M.; CARO, I.; PEREZ, L. Application of ion exchange techniques to industrial process of metal ions removal from wines. Adsorption., v. 7, n. 2, p. 131-138, 2001.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. Chemical Engineers Handbook. 5º ed. New York: Mc Graw-Hill, 1973.

PINA, C.G.; MEIRELLES, A.J.A Deacidification of corn oil by solvent extration in a perforated rotating disc column. J. Am. Oil Chem. Soc., n. 77, p. 553 – 559, 2000.

PRABHAKARAN, D.; SUBRAMANIAN, M.S. Selective extration and sequential separation of actinide and transition ions using AXAD-16-BTBED polymeric sorbent. React. Funct. Polym., v. 57, p. 147-155, 2003.

QURESHI, A.A.; BRADLOW, B.A.; SALSER, W.A.; BRACE, L.D. Novel tocotrienols of rice bran modulate cardiovascular disease risk parameters of hypercholesterolemic humans. Nutritional Biochem., v.8, p.290-298, 1997.

RENGARAJ, S.; YEON, K.; MOON, S. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. J. Hazardous Materials., v. 87, p. 273-287, 2001.

RIBEIRO, E. J. Imobilização de invertase em resinas trocadoras de íons e estudo cinético de inversão da sacarose em reator tubular. Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1983.

RODRIGUES, C.E.C. Desacidificação do óleo de farelo de arroz por extração líquido – líquido. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004, 221p.

RODRIGUES, M.V.N. Otimização da produção do xarope de açúcar invertido através do uso de resinas de troca-ionica. Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

RODRIGUES, M.V.N.; RODRIGUES, R.A.F.; SERRA, G.E. Produção de xarope de açúcar invertido obtido por hidrolise heterogênea, através de planejamento experimental. Cienc. Tecnol. Aliment.,v. 20, n. 1, p. 103-109, 2000.

RODRIGUES, C.E.C.; ANTONIASSI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Equilibrium data for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 48, p. 367-373, 2003.

RODRIGUES, C.E.C.; PESSÔA FILHO, P.A.; MEIRELLES, A.J.A. Phase equilibrium for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water + γ -oryzanol + tocols. *Fluid Phase Equilibria*, v. 216, p. 271-283, 2004.

RONG, N.; AUSMAN, L.M.; NICOLASI, R.J. Oryzanol decreases cholesterol absorption and aortic fatty streaks in hamsters. *Lipids*, v.32, n.3, p.303-309, 1997.

RUTHVEN, D.M. Principles of adsorption and adsorption processes. J. Wiley & Sons, New York, 1984.

RUTHVEN, D.M. The rectangular isotherm model for adsorption kinetics. *J. International Adsorpt. Soci.*, v. 6, p. 287-291, 2000.

RUTHVEN, D.M.; KAUL, B.K. Adsorption of aromatic hydrocarbons in NaX Zeolite. 2. Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 32, p. 2053-2057, 1993.

SCAVARIELLO, E.M.S.; BARRERA-ARELLANO, D. γ -Oryzanol: un importante componente del aceite de salvado de arroz. *Archivos Latinoamericanos de Nutricion*, v.48, n.1, p.7-12, 1998.

SCHOCH, T.K.; MANNERS, G.D.; HASEGAWA, S. Recovery of limonoid glucosides from citrus molasses. *J. Food Sci. Technol.*, v. 67, p. 3159-3163, 2002.

SEETHARAMAIAH, G.S.; PRABHAKAR, J.V. γ -Oryzanol content of indian rice bran oil and its extraction from soapstock. *J. Food Sci. Technol.*, v.23, p.270-273, 1986.

SEETHARAMAIAH, G.S.; CHANDRASEKHARA, N. Comparative hypocholesterolemic activities of oryzanol, curcumin and ferulic acids in rats. *J. Food Sci. Technol.*, v.30, n.4, p.249-252, 1993.

SELVI, P.; RAMASAMI, M.; SAMUEL, M.H.P.; ADAIKKALAM, P.; SRINIVASAN, G.N. Recovery of Gallium from Bayer liquor using chelating resins in fixed-bed columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 2216-2221, 2004.

SHAH, K.J.; VENKATESAN, T.K. Aqueous isopropyl alcohol for extraction of free fatty acids from oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.66, n.6, p.783-787, 1989.

SHIN, T.S.; GODBER, J.S.; MARTIN, D.E.; WELLS, J.H. Hydrolytic stability and changes in E vitamins and oryzanol of extruded rice bran during storage. *J. Food Sci.*, v. 62, p. 704-708, 1997.

SILVA, C.F. Efeitos da troca iônica em zeólitas na adsorção de frutose. Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

SRIDHAR, P.; SATRI, N.V.S.; MODAK, J.M.; MUKHERJEE, A.K. Mathematical simulation of bioseparation in an affinity packed column. Chem. Eng. Technol., v. 17, n. 6, p. 422 – 429, 1994.

STREAT, M.; CLOETE, F.L.D. Ion Exchange. In Hand Book of separation process technology. Ed. Rousseau, R.W. New york. Wiley interscience publication, p.697 – 732, 1987.

TAKAC, S.; CALIK, G.; AYTAR, M.; OZDAMAR, T.H. Separation kinetics of I-phenylalanine by ion exchange process. Biochem. Eng. J. v. 2, n. 2, p. 101-112, 1998.

TAKEDA, H.; HIDANO, T.; KINOSHITA, S. The industrial crystallization method for fructosylxyloside produced by *Scopulariopsis brevicaulis* .J. Ferment. Bioeng., v. 80, p. 492-498, 1995.

TANAKA, K.; DING, M.Y.; TAKAHASHI, H. Vacancy ion exclusion chromatography of carboxylic acids on a strongly acidic cation exchange resin. Anal. Chim. Acta., v. 474, p. 31-35, 1999.

The Merck Index an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. ed. Budavani, S. 12 edição. Merck e Co, Inc. New york. 1996.

TIHHOHEN, J. sorption of neutral components in ion exchange resins.2. sorption of D-Xylose in sulfonated PS-DVB resins from water-ethanol mixtures. Ind. Eng. Chem. Res., v. 38, p. 4843-4849, 1999.

TOBINAGA, S.; SUZUKI, K.; KAGUEI, S.; WAKAO, N. Liquid- phase adsorption of p-Xylene onto zeolite Y – Surface diffusion Model and pore difussion Model. Sekiyu Gakkaishi., v. 34, p. 518 – 523, 1991.

TONG, W.Y.; FU, X.Y.; LEE, S.M.; YU, J.; LIU, J.W.; WEI, D.Z.; KOO, Y.M. Purification of L (+)-lactic acid from fermentation broth with paper sludge as a cellulosic feedstock using weak anion exchanger amberlite IRA – 92. Biochem. Eng. J., v. 18, p. 89 – 96, 2004.

TREYBAL, R.E. Mass Transfer Operations. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1980.

TROCHIMCZUK, A.W.; KOLARZ, B.N.; BARTKOWIAK, D.J. Metal ion uptake by ion exchange / chelating resins modified with cyclohexene oxide and cyclohexene sulphide. European Polymer J., v. 37, p. 559-564, 2001.

UTSUNOMIYA, Y. Government regulations on the use of ion exchange resins for the processing of potable water, food products and pharmaceuticals in Japan. *React. Polym.*, v. 24, p. 121-132, 1995.

VAARAMAA, K.; LEHTO, J. Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange. *Desalination*, v. 155, p. 157-170, 2003.

VAN BERKEL, P.M.; PUNT, M.; KOOLHAAS, J.A.A.; DRIESSEN, W.L.; REEDIJK, J.; SHERRINGTON, D.C. Highly copper (II)-selective chelating ion exchange resins based on bis (imidazole)-modified glycidyl methacrylate copolymers. *React. Polym.*, v. 32, p. 139-151, 1997.

VASSILEVA, E.; FURUTA, N. Application of iminodiacetate chelating resin muromac A-1 in on-line preconcentration and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy determination of trace elements in natural waters. *Spectrochim. Acta part B – Atomic Spectroscopy*, v. 58, p. 1541-1552, 2003.

VIARD, V.; LAMELOISE, M.L. Modelling glucose-fructose separation by adsorption chromatography on ion exchange resins. *J. Food Eng.*, v. 17, p. 29-48, 1992.

WATANABE, T.; TERAJIMA, K.; KUBOTA, M.; UCHIUMI, A. Electrostatic effect of chelation with metal ions on streaming potentials in chelating resins containing formazan derivatives. *Anal. Chim. Acta*, v. 276, p. 109-113, 1993.

WITT, W.; SAUTER, J.J. Purification and characterization of α -amylase from poplar leaves. *Phytochem.*, v. 41, p. 365-372, 1996.

XU, Z.; GODBER, S. Purification and identification of components of γ - orizanol in rice bran oil. *J. Agric. Food Chem.*, v. 47, p. 2724 – 2728, 1999.

YE, X.; YOSHIDA, S.; NG, T.B. Isolation of lactoperoxidase / lactoferrin / α -lactalbumin / β -lactoglobulin B and β -lactoglobulin A from bovine rennet whey using ion exchange chromatography. *International J. Biochem. Cell. Biol.*, v. 32, p. 1143-1150, 2000.

APÊNDICES

APÊNDICE I

DADOS DOS ESTUDOS DE EQUILÍBRIO EM BATELADA

1.1 Dados de equilíbrio.

ETANOL 0,57% E 25°C		Umidade BU resina = 83,0 ± 0,3 %		
% inicial	q* (g/gresina seca)	C* ¹ (g/g solução)	dp	cv (%)
4,2	7,298E-01	2,011E-07	8,542E-07	121,33
4,5	7,879E-01	1,406E-07	3,479E-08	24,73
4,8	8,315E-01	2,614E-07	2,631E-07	62,29
5,1	8,807E-01	2,612E-07	1,690E-06	135,56
5,4	9,425E-01	6,434E-07	6,950E-08	11,15
5,7	9,609E-01	1,165E-06	2,247E-06	64,25
6	1,039E+00	1,105E-05	1,652E-06	13,31
6,2	1,053E+00	9,962E-06	1,268E-06	11,30
6,4	1,131E+00	1,746E-05	1,868E-06	11,39
6,6	1,179E+00	3,278E-05	4,513E-06	12,75
6,8	1,169E+00	3,319E-05	4,312E-06	12,08
7	1,147E+00	3,422E-05	2,565E-06	8,43
7,2	1,257E+00	5,178E-04	4,994E-06	0,97
7,4	1,269E+00	2,248E-03	3,029E-05	1,35
8	1,334E+00	3,240E-03	9,156E-05	2,83
8,5	1,258E+00	5,423E-03	1,646E-04	3,05
9	1,313E+00	2,695E-03	4,229E-05	1,57

ETANOL 3,09% E 25°C		Umidade BU resina = 83,9 ± 0,2 %		
% inicial	q* (g/gresina seca)	C** (g/g solução)	dp	cv (%)
4,2	7,695E-01	6,906E-08	3,964E-08	43,07
4,5	8,179E-01	6,899E-08	3,938E-08	42,86
4,8	8,842E-01	6,901E-08	3,973E-08	43,19
5,1	9,127E-01	1,384E-07	3,997E-06	24,76
5,4	9,894E-01	1,407E-07	9,578E-07	136,13
5,7	1,039E+00	2,312E-06	7,892E-07	42,20
6	1,105E+00	1,176E-05	4,605E-07	3,91
6,2	1,154E+00	1,260E-05	1,365E-06	9,60
6,4	1,086E+00	1,001E-05	1,381E-06	14,96
6,6	1,201E+00	4,714E-05	5,617E-06	11,15
7	1,265E+00	7,133E-05	2,565E-06	8,43
7,5	1,296E+00	1,487E-04	6,382E-06	4,29
7,6	1,308E+00	2,492E-04	3,288E-05	12,28
8	1,376E+00	4,690E-03	5,632E-05	1,21
8,5	1,386E+00	8,285E-03	1,237E-04	1,51
9	1,419E+00	1,250E-02	4,479E-05	0,36

ETANOL 7,06% E 25°C Umidade BU resina = 83,3 ± 0,3 %				
% inicial	q* (g/gresina seca)	C** (g/g solução)	dp	cv (%)
4	7,077E-01	2,012E-07	6,546E-08	32,54
4,2	7,502E-01	2,927E-07	3,807E-08	13,01
4,4	7,770E-01	2,709E-07	2,737E-07	63,81
4,6	8,132E-01	2,470E-07	3,803E-08	15,39
4,8	8,375E-01	3,725E-06	9,095E-07	21,43
5	8,868E-01	5,913E-06	1,408E-06	27,62
5,2	8,982E-01	5,241E-06	2,754E-06	75,43
5,6	9,786E-01	7,348E-06	1,785E-06	28,24
5,8	1,021E+00	1,218E-05	3,013E-06	24,74
6	1,127E+00	1,709E-05	7,096E-07	3,94
6,2	1,135E+00	1,904E-05	2,679E-07	1,41
6,4	1,168E+00	2,371E-05	4,136E-07	1,74
6,5	1,206E+00	3,171E-05	6,271E-07	1,98
6,8	1,279E+00	6,252E-05	2,845E-07	0,46
7	1,300E+00	1,038E-04	1,221E-05	11,80
7,2	1,322E+00	3,981E-04	4,933E-06	1,24
7,5	1,339E+00	7,097E-04	6,313E-06	0,89
7,6	1,342E+00	2,124E-03	2,031E-05	0,96
8	1,357E+00	4,377E-03	1,290E-05	0,30
8,5	1,362E+00	6,182E-03	3,584E-05	0,58
9	1,370E+00	1,332E-02	6,731E-05	0,51

ETANOL 7,06% E 40°C Umidade BU resina = 83,3 ± 0,3 %				
% inicial	q* (g/gresina seca)	C* ¹ (g/g solução)	dp	cv (%)
4,2	7,143E-01	3,163E-07	4,733E-06	155,24
4,5	7,469E-01	2,587E-07	2,043E-06	142,06
5,1	8,997E-01	3,970E-06	2,360E-06	44,25
5,4	9,341E-01	3,460E-06	4,684E-07	13,54
5,7	9,799E-01	8,430E-06	3,070E-07	3,64
6	1,009E+00	7,045E-06	6,809E-07	9,67
6,2	1,059E+00	1,215E-05	1,946E-07	1,87
6,4	1,112E+00	1,759E-05	2,569E-07	1,46
6,5	1,115E+00	1,499E-05	7,698E-07	6,17
6,8	1,211E+00	6,814E-05	4,929E-06	6,96
7	1,247E+00	2,113E-04	2,192E-06	1,04
7,2	1,248E+00	3,630E-04	6,113E-06	1,68
7,4	1,258E+00	1,616E-03	1,942E-05	1,20
7,6	1,265E+00	4,715E-03	2,031E-05	0,43
8	1,344E+00	3,905E-03	6,690E-05	1,72
8,5	1,298E+00	6,975E-03	7,785E-05	1,12
9	1,355E+00	1,154E-02	8,877E-05	0,78

ETANOL 9,06% E 25°C		Umidade BU resina = 83,9 ± 0,1 %		
% inicial	q* (g/gresina seca)	C** (g/g solução)	dp	cv (%)
4,2	7,894E-01	2,047E-07	3,282E-08	16,04
4,5	8,239E-01	2,239E-07	5,594E-08	24,98
4,8	8,973E-01	2,072E-07	6,888E-08	33,24
5,1	9,179E-01	2,075E-07	6,900E-08	33,26
5,4	9,869E-01	2,306E-07	3,995E-08	17,32
5,7	1,030E+00	3,246E-06	4,300E-07	13,25
6,0	1,082E+00	1,285E-05	8,092E-07	7,27
6,2	1,158E+00	1,321E-05	4,359E-07	3,62
6,4	1,221E+00	1,903E-05	4,498E-07	2,20
6,8	1,242E+00	4,323E-05	9,266E-08	0,20
7,0	1,276E+00	2,287E-04	3,184E-06	1,39
7,2	1,289E+00	8,239E-04	1,105E-05	1,34
7,4	1,325E+00	7,382E-04	1,703E-05	2,31
7,6	1,331E+00	2,723E-03	3,848E-05	1,42
8,0	1,408E+00	2,088E-03	8,411E-05	4,04
8,5	1,368E+00	9,248E-03	3,765E-05	0,41
9,0	1,423E+00	9,949E-03	7,266E-05	0,74

ETANOL 14,64% E 25°C		Umidade BU resina = 83,5 ± 0,3 %		
% inicial	q* (g/gresina seca)	C** (g/g solução)	dp	cv (%)
4,2	7,583E-01	2,053E-07	3,231E-08	15,74
4,5	8,280E-01	1,862E-07	3,148E-08	16,91
4,8	8,876E-01	2,053E-07	3,231E-08	15,74
5,1	8,382E-01	1,859E-07	3,114E-08	16,75
5,4	9,803E-01	9,664E-06	3,832E-06	32,27
5,7	1,015E+00	7,807E-06	2,928E-06	30,83
6	1,028E+00	6,291E-06	3,584E-07	5,89
6,2	1,159E+00	2,490E-05	6,790E-07	2,46
6,6	1,193E+00	3,659E-05	2,564E-06	6,74
6,8	1,202E+00	3,313E-05	2,361E-06	7,41
7	1,215E+00	8,611E-05	4,750E-06	5,35
7,2	1,261E+00	1,163E-03	1,386E-05	1,19
7,4	1,279E+00	2,492E-03	1,268E-05	0,51
7,6	1,288E+00	3,862E-03	6,040E-06	0,16
8	1,311E+00	4,687E-03	2,347E-05	0,50
8,5	1,325E+00	7,319E-03	2,611E-05	0,36
9	1,343E+00	8,444E-03	1,295E-05	0,15

1.2 Curvas de equilíbrio ajustadas segundo isoterma de Freundlich.

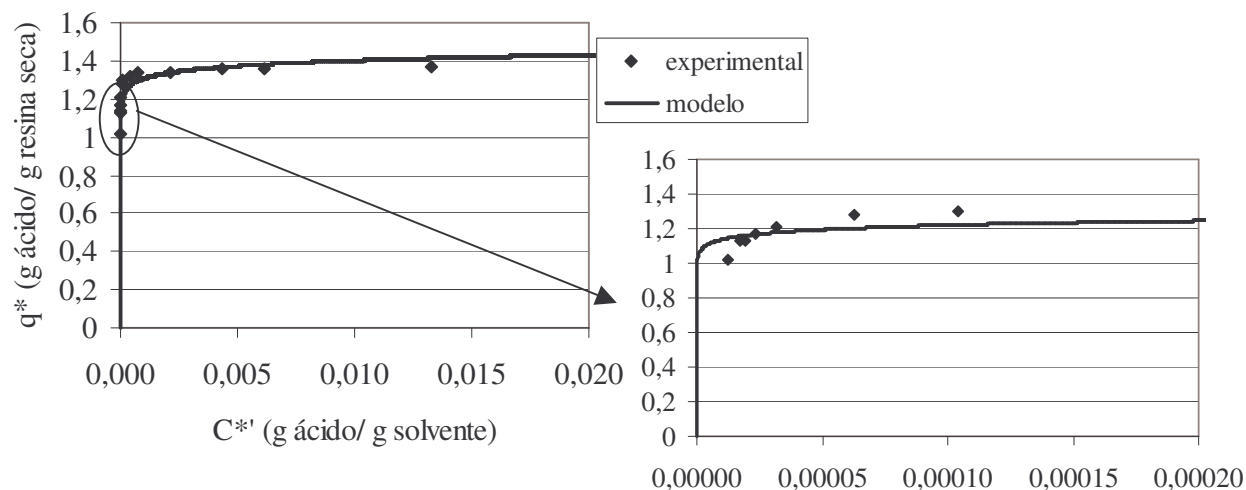


Figura I.1 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Freundlich, para o ensaio com etanol de 7,06 % de água e 25°C.

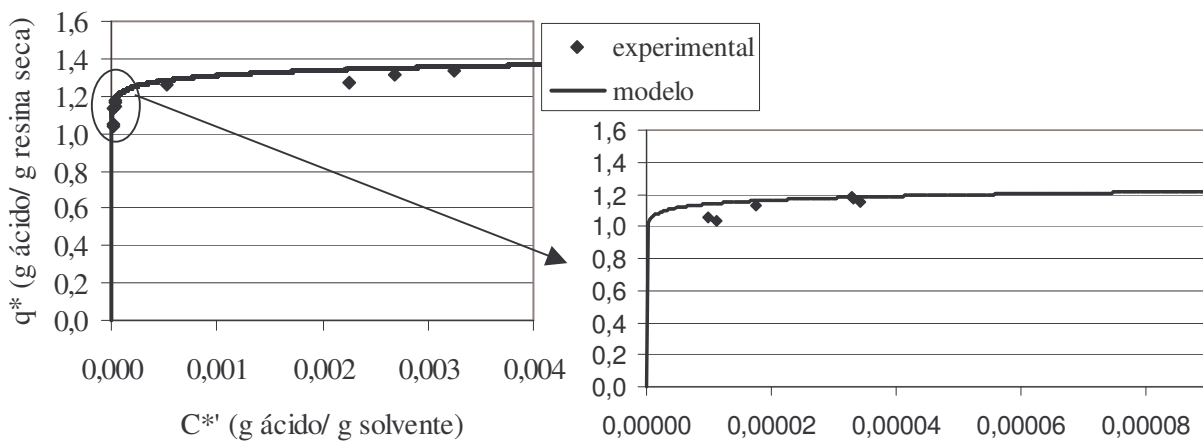


Figura I.2 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Freundlich, para o ensaio com etanol de 0,57 % de água e 25°C.

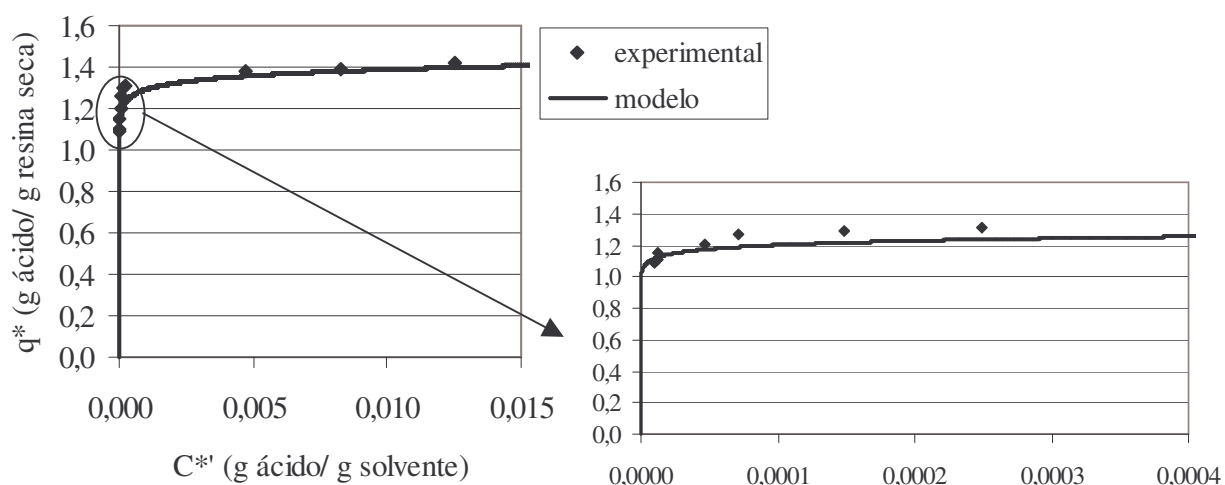


Figura I.3 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Freundlich, para o ensaio com etanol de 3,09 % de água e 25°C.

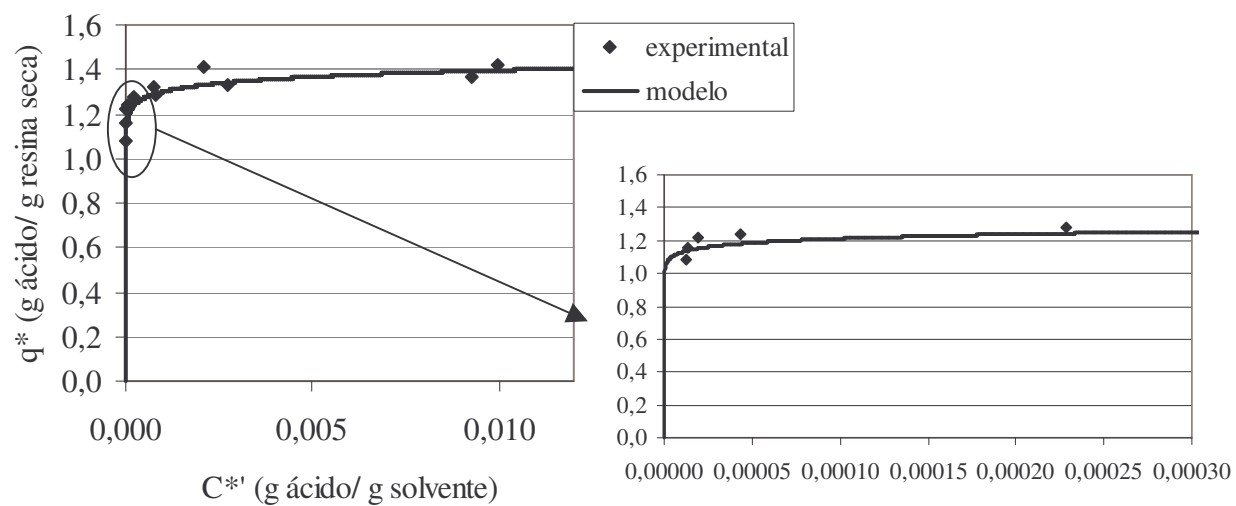


Figura I.4 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Freundlich, para o ensaio com etanol de 9,03 % de água e 25°C.

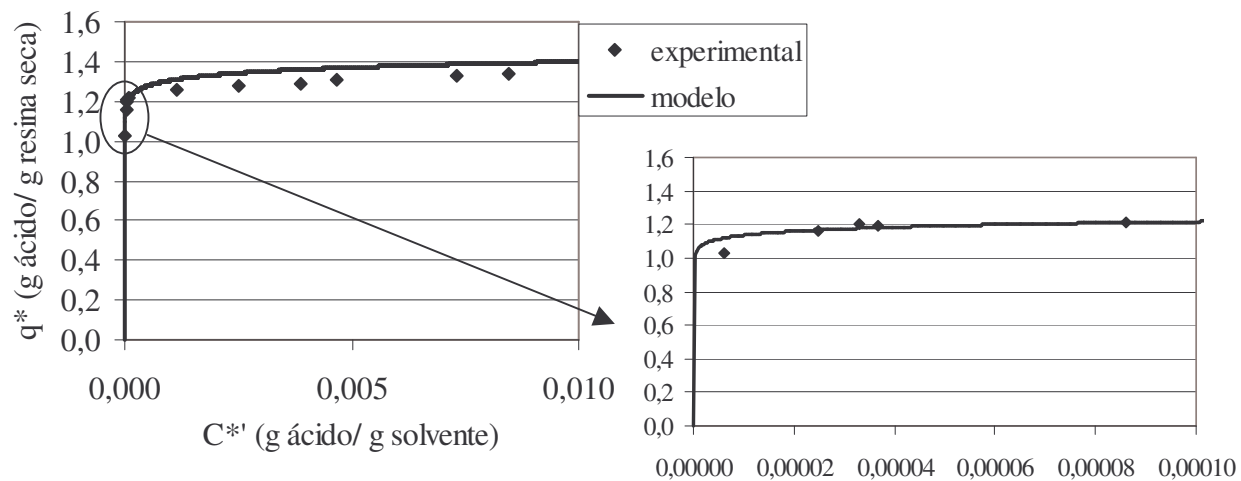


Figura I.5 – Isoterma de equilíbrio ajustada pelo modelo de Freundlich, para o ensaio com etanol de 14,64 % de água e 25°C.

APÊNDICE II

DADOS CINÉTICOS

ENSAIO $C_o = 9,06\%$ E 922 rpm				ENSAIO $C_o = 9,14\%$ E 760 rpm			
t (s)	Ct (%)	dp	cv (%)	t (s)	Ct (%)	dp	cv (%)
0	9,060	6,765E-03	0,07	0	9,140	3,690E-03	0,04
60	6,242	3,434E-02	0,55	100	5,892	2,089E-03	0,04
120	5,579	5,800E-03	0,10	120	5,660	1,096E-02	0,19
180	5,108	3,257E-04	0,01	180	5,145	3,524E-03	0,07
240	4,717	6,136E-03	0,13	240	4,749	1,227E-02	0,26
300	4,413	2,966E-03	0,07	300	4,439	8,167E-03	0,18
600	3,253	2,927E-03	0,09	600	3,323	5,150E-03	0,15
900	2,604	4,854E-03	0,19	900	2,666	7,028E-03	0,26
1200	2,167	6,527E-03	0,30	1200	2,218	4,743E-03	0,21
1500	1,823	4,176E-03	0,23	1500	1,886	7,044E-03	0,37
1800	1,629	1,102E-02	0,68	1800	1,687	3,120E-03	0,18
3960	1,306	2,863E-03	0,22	3960	1,354	1,409E-05	0,00
$C_\infty = 1,32\%$ $C_o'' = 7,62\%$				$C_\infty = 1,37\%$ $C_o'' = 7,68\%$			
Umidade b u resina = $83,2 \pm 0,3\%$				Umidade b u resina = $83,2 \pm 0,3\%$			

ENSAIO $C_o = 9,12\%$ E 157 rpm				ENSAIO $C_o = 14,83\%$ E 922 rpm			
t (s)	Ct (%)	dp	cv (%)	t (s)	Ct (%)	dp	cv (%)
0	9,120	5,340E-05	0,00	0	14,835	3,677E-03	0,02
60	6,641	4,889E-03	0,07	60	11,194	6,202E-04	0,01
120	5,851	6,506E-03	0,11	120	10,474	1,598E-03	0,02
180	5,377	4,758E-03	0,09	180	9,972	1,310E-03	0,01
240	4,994	1,131E-03	0,02	240	9,507	8,044E-04	0,01
300	4,729	3,389E-03	0,07	300	9,177	7,375E-03	0,08
600	3,563	7,608E-04	0,02	600	7,847	1,852E-03	0,02
935	2,829	1,212E-03	0,04	900	7,087	3,724E-03	0,05
1200	2,441	4,183E-03	0,17	1200	6,613	3,925E-03	0,06
1500	2,107	2,834E-03	0,13	1500	6,307	5,459E-03	0,09
1800	1,914	4,517E-03	0,24	1800	6,124	4,315E-04	0,01
3960	1,439	5,672E-03	0,39	3960	6,027	8,086E-04	0,01
$C_\infty = 1,37\%$ $C_o'' = 7,67\%$				$C_\infty = 6,40\%$ $C_o'' = 13,09\%$			
Umidade b u resina = $83,2 \pm 0,3\%$				Umidade b u resina = $83,2 \pm 0,3\%$			

APÊNDICE III

DADOS DOS ENSAIOS EM LEITO FIXO PARA O SISTEMA COM ÁCIDO GRAXO + ETANOL.

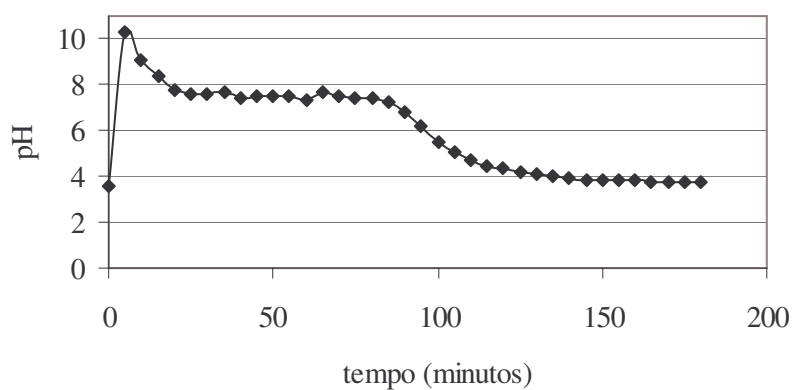
3.1 Calibração da bomba peristáltica

Tabela III.1 – Carta de calibração da bomba peristáltica Cole Parmer, modelo 7553-60, com Água destilada a 25°C.

rotor	Vazão (ml/min)
0,7	5
0,8	10,5
0,9	16
0,92	16,5
0,98	19
1	21
1,04	24
1,06	25
1,1	28
1,12	29
1,14	30
1,16	31
1,2	33
1,22	34
1,24	35
1,3	38
1,5	50
2	55
2,5	105
3	135

3.2. Dados dos testes preliminares

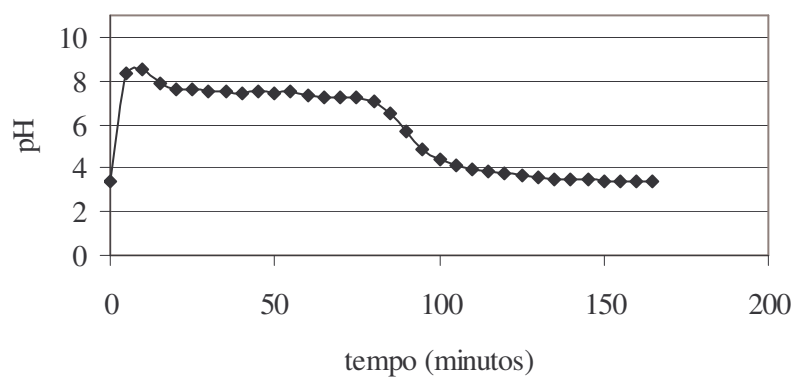
ENSAIO A $C_0 = 2\%$ E 25 ml/ min.				
tempo (minutos)	$C(t)/C_0$	$C(t) (\%)$	dp	cv (%)
10	0,017	0,037	2,726E-04	0,73
20	0,020	0,044	5,990E-04	1,36
30	0,019	0,042	3,996E-04	0,95
50	0,019	0,042	4,029E-04	0,96
70	0,023	0,049	4,512E-04	0,92
85	0,023	0,050	5,843E-04	1,16
90	0,034	0,074	3,014E-04	0,41
95	0,035	0,076	6,412E-04	0,84
100	0,045	0,098	3,870E-04	0,40
110	0,128	0,277	9,158E-04	0,33
120	0,289	0,623	1,178E-03	0,19
130	0,427	0,921	6,980E-04	0,08
140	0,546	1,177	1,128E-03	0,10
150	0,628	1,357	3,052E-03	0,22
160	0,691	1,491	1,367E-03	0,09
170	0,753	1,624	7,748E-04	0,05
180	0,807	1,742	4,075E-03	0,23
0	1,000	2,158	6,589E-04	0,03



Curva de pH de monitoramento do ensaio em coluna.

ENSAIO A $C_o = 3,5 \%$ E $16,5 \text{ ml/min}$.

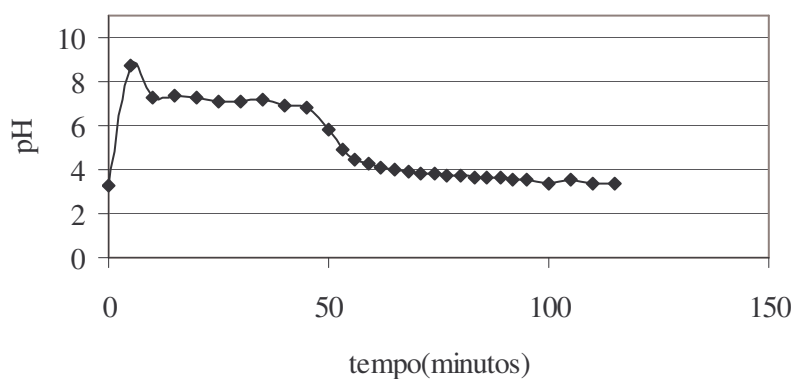
tempo (minutos)	$C(t)/C_o$	$C(t) (\%)$	dp	$cv (\%)$
10	0,014	0,050	2,872E-04	0,57
20	0,014	0,051	4,390E-04	0,85
30	0,016	0,056	3,611E-04	0,64
50	0,016	0,059	9,480E-05	0,16
70	0,018	0,062	4,797E-04	0,77
80	0,018	0,066	4,693E-04	0,72
85	0,019	0,068	1,789E-04	0,26
90	0,019	0,071	4,968E-04	0,70
95	0,040	0,144	7,517E-04	0,52
100	0,129	0,457	1,695E-03	0,37
105	0,272	0,966	1,027E-03	0,11
110	0,397	1,412	1,670E-04	0,01
120	0,578	2,053	3,470E-03	0,17
130	0,691	2,455	2,080E-03	0,08
140	0,788	2,802	1,020E-02	0,36
150	0,856	3,043	6,079E-03	0,20
160	0,902	3,205	6,304E-03	0,20
165	0,919	3,268	5,354E-03	0,16
0	1,000	3,553	9,888E-03	0,28



Curva de pH de monitoramento do ensaio em coluna.

ENSAIO A $C_o = 3,5\%$ E 25 ml/ min.

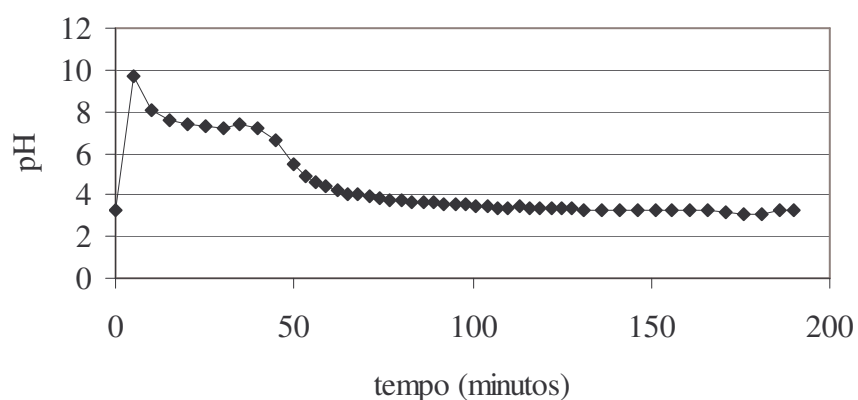
tempo (minutos)	$C(t)/C_o$	$C(t)$ (%)	dp	cv (%)
10	0,020	0,074	4,066E-04	0,55
20	0,022	0,079	3,102E-04	0,39
30	0,024	0,085	3,452E-04	0,40
40	0,024	0,086	2,589E-04	0,30
45	0,024	0,088	2,016E-04	0,23
50	0,026	0,094	2,224E-04	0,24
53	0,054	0,194	1,564E-03	0,81
56	0,140	0,506	1,368E-03	0,27
59	0,207	0,745	1,677E-03	0,23
62	0,301	1,087	1,693E-03	0,16
68	0,433	1,563	1,115E-03	0,07
74	0,519	1,873	4,873E-04	0,03
80	0,586	2,114	4,549E-04	0,02
86	0,662	2,387	2,930E-03	0,12
92	0,717	2,584	2,320E-03	0,09
100	0,779	2,808	7,484E-04	0,03
110	0,861	3,104	2,449E-03	0,08
115	0,867	3,127	2,464E-03	0,08
0	1,000	3,605	2,650E-03	0,07



Curva de pH de monitoramento do ensaio em coluna.

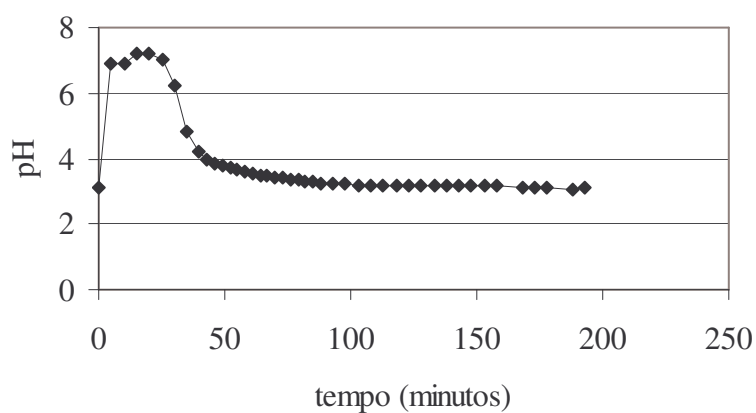
3.2. Dados dos ensaios do planejamento experimental

ENSAIO A $C_0 = 3,5 \%$ E 25 ml/ min.				
tempo (minutos)	$C(t)/C_0$	$C(t) (\%)$	dp	cv (%)
20	0,024	0,087	3,321E-04	0,38
30	0,024	0,088	1,272E-04	0,15
40	0,024	0,088	3,009E-04	0,34
45	0,026	0,093	1,449E-04	0,16
50	0,030	0,108	1,584E-03	1,47
53	0,056	0,202	2,020E-05	0,01
56	0,119	0,431	7,947E-04	0,18
59	0,179	0,646	2,693E-03	0,42
62	0,247	0,888	2,070E-03	0,23
68	0,371	1,335	3,205E-03	0,24
80	0,558	2,006	2,745E-03	0,14
86	0,626	2,248	1,458E-03	0,06
92	0,686	2,464	1,939E-03	0,08
101	0,762	2,739	9,940E-04	0,04
110	0,822	2,953	2,405E-03	0,08
116	0,856	3,076	1,107E-03	0,04
136	0,939	3,375	3,789E-03	0,11
166	0,981	3,527	3,600E-04	0,01
176	0,992	3,564	1,440E-03	0,04
186	1,001	3,598	1,292E-03	0,04
190	1,000	3,595	1,207E-03	0,03
0	1,000	3,593	2,208E-03	0,06



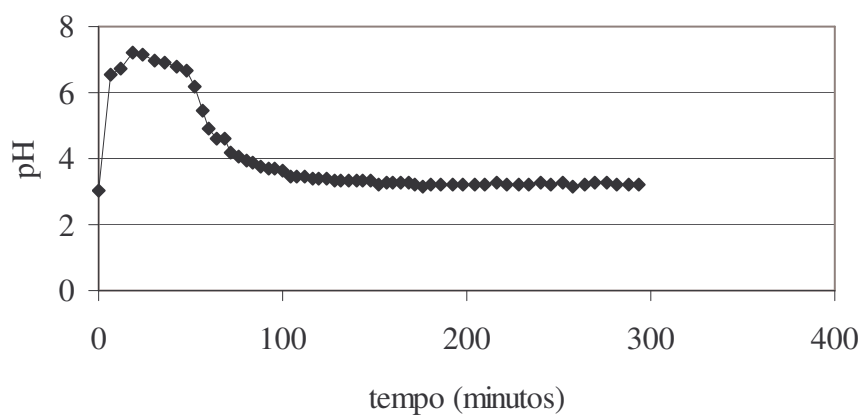
Curva de pH de monitoramento do ensaio em coluna.

ENSAIO A $C_o = 5\%$ E 25 ml/ min.				
tempo (minutos)	$C(t)/C_o$	$C(t) (\%)$	dp	$cv (\%)$
20	0,015	0,080	2,595E-04	0,32
25	0,015	0,080	9,435E-05	0,12
30	0,016	0,083	1,143E-03	1,38
35	0,047	0,244	1,079E-03	0,44
40	0,196	1,017	1,551E-03	0,15
43	0,292	1,517	2,062E-03	0,14
49	0,422	2,194	3,929E-03	0,18
55	0,529	2,747	2,340E-03	0,09
61	0,659	3,425	1,168E-03	0,03
67	0,725	3,766	2,822E-03	0,07
73	0,776	4,031	2,663E-02	0,66
79	0,834	4,331	7,259E-04	0,02
85	0,868	4,507	1,859E-03	0,04
108	0,966	5,018	7,067E-03	0,14
128	0,988	5,132	1,399E-03	0,03
168	1,000	5,195	1,353E-03	0,03
188	0,999	5,193	2,707E-03	0,05
193	1,000	5,194	5,584E-04	0,01
0	1,000	5,194	1,681E-03	0,03



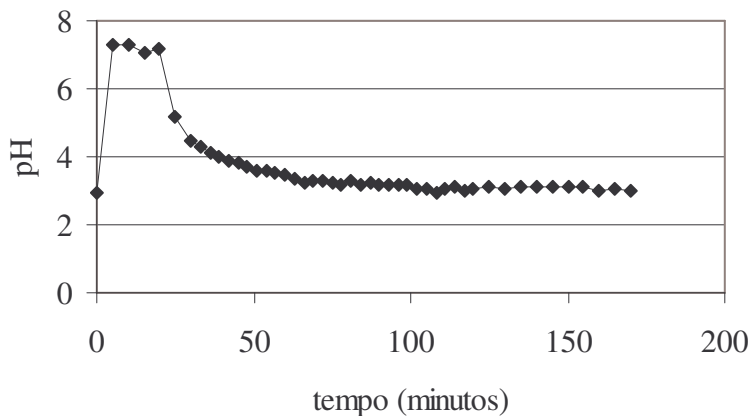
Curva de pH de monitoramento do ensaio em coluna.

ENSAIO A $C_o = 5\%$ E 16,5 ml/ min.				
tempo (minutos)	$C(t)/C_o$	$C(t)$ (%)	dp	cv (%)
18	0,018	0,087	7,939E-05	0,09
30	0,018	0,087	7,091E-04	0,82
42	0,018	0,087	4,645E-04	0,53
52	0,018	0,086	1,136E-03	1,32
56	0,018	0,091	2,479E-04	0,27
60	0,062	0,305	6,200E-04	0,20
64	0,122	0,601	8,036E-04	0,13
68	0,207	1,016	1,972E-03	0,19
72	0,295	1,446	7,487E-04	0,05
76	0,373	1,832	6,948E-04	0,04
84	0,510	2,504	2,094E-03	0,08
96	0,665	3,264	1,337E-03	0,04
108	0,786	3,858	1,257E-02	0,33
128	0,911	4,468	1,149E-03	0,03
148	0,965	4,733	1,026E-03	0,02
186	0,998	4,894	2,930E-03	0,06
252	0,999	4,901	5,476E-04	0,01
294	0,999	4,902	4,422E-04	0,01
300	0,999	4,901	4,566E-04	0,01
0	1,000	4,906	6,792E-04	0,01



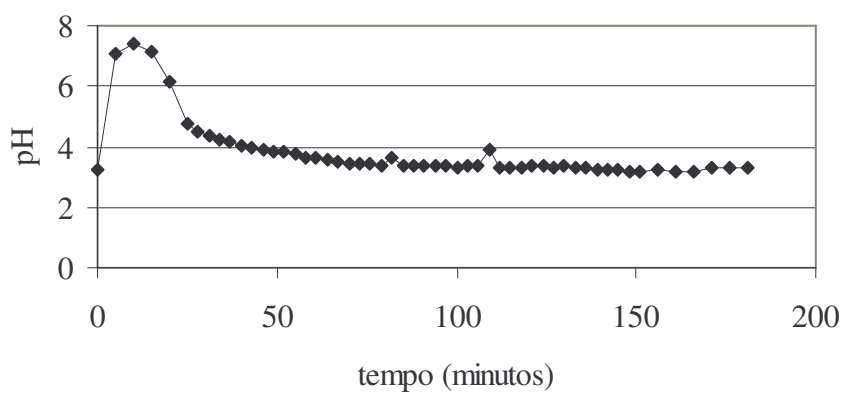
Curva de pH de monitoramento do ensaio em coluna.

ENSAIO A $C_o = 6,5 \%$ E 25 ml/ min.				
tempo (minutos)	$C(t)/C_o$	$C(t) (\%)$	dp	$cv (\%)$
10	0,015	0,095	1,013E-03	1,06
20	0,015	0,096	1,452E-03	1,51
25	0,048	0,314	3,035E-03	0,97
30	0,235	1,527	1,325E-03	0,09
33	0,321	2,086	1,652E-03	0,08
36	0,418	2,718	1,683E-03	0,06
42	0,542	3,528	6,950E-04	0,02
48	0,629	4,094	2,618E-03	0,06
54	0,708	4,604	2,503E-03	0,05
60	0,773	5,027	4,426E-03	0,09
66	0,829	5,398	1,410E-03	0,03
75	0,892	5,802	1,877E-03	0,03
96	0,971	6,315	1,277E-03	0,02
130	0,992	6,455	2,879E-03	0,04
170	0,999	6,501	1,275E-03	0,02
172	1,000	6,504	1,859E-03	0,03
0	1,000	6,504	1,171E-03	0,02



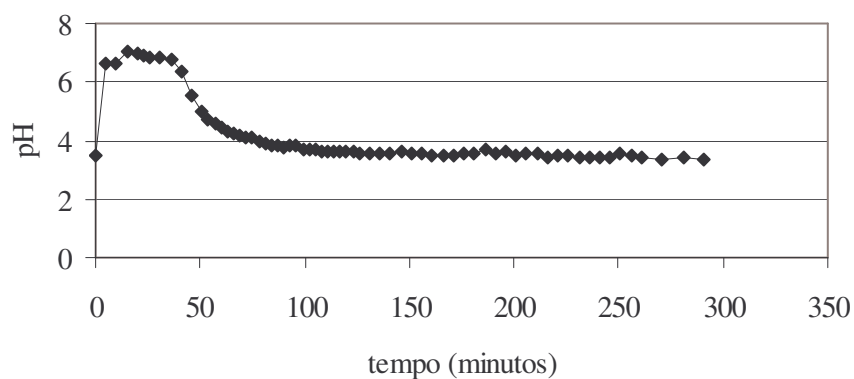
Curva de pH de monitoramento do ensaio em coluna.

ENSAIO A $C_o = 5\%$ E 33 ml/ min.				
tempo (minutos)	$C(t)/C_o$	$C(t)$	dp	cv (%)
10	0,019	0,096	3,076E-04	0,32
15	0,019	0,096	6,665E-04	0,70
20	0,019	0,093	7,403E-04	0,79
25	0,179	0,882	1,104E-03	0,13
28	0,297	1,458	2,149E-03	0,15
31	0,380	1,864	2,500E-03	0,13
34	0,432	2,117	2,227E-03	0,11
40	0,533	2,614	2,710E-03	0,10
46	0,613	3,007	2,402E-03	0,08
52	0,680	3,337	2,539E-03	0,08
58	0,739	3,628	3,949E-04	0,01
64	0,801	3,931	8,474E-04	0,02
73	0,860	4,219	7,749E-03	0,18
94	0,956	4,691	1,974E-03	0,04
124	0,998	4,895	1,381E-03	0,03
176	0,999	4,902	1,126E-03	0,02
181	0,999	4,904	1,726E-03	0,04
0	1,000	4,905	1,291E-03	0,03



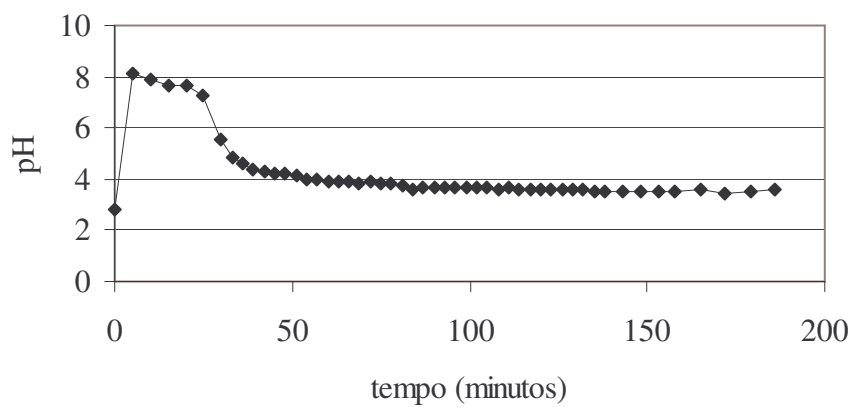
Curva de pH de monitoramento do ensaio em coluna.

ENSAIO A $C_0 = 4\%$ E 19 ml/ min.				
tempo (minutos)	$C(t)/C_0$	$C(t)$	dp	$cv\%$
20	0,024	0,099	6,479E-04	0,39
26	0,024	0,098	3,853E-04	0,45
41	0,024	0,098	4,471E-04	0,55
46	0,027	0,113	5,413E-04	3,27
51	0,049	0,200	3,704E-03	1,29
54	0,088	0,365	2,581E-03	0,96
57	0,139	0,573	3,504E-03	0,87
63	0,249	1,025	4,972E-03	0,56
69	0,333	1,372	5,719E-03	0,30
75	0,415	1,713	4,144E-03	0,50
84	0,522	2,153	8,555E-03	0,16
96	0,623	2,569	3,536E-03	0,12
108	0,719	2,968	3,084E-03	0,28
126	0,837	3,453	8,266E-03	0,24
146	0,925	3,815	8,131E-03	0,04
186	0,988	4,072	1,096E-02	0,27
251	0,997	4,111	7,689E-03	0,19
291	0,999	4,119	1,237E-02	0,30
296	1,000	4,123	7,876E-03	0,19
0	1,000	4,123	6,935E-03	0,17



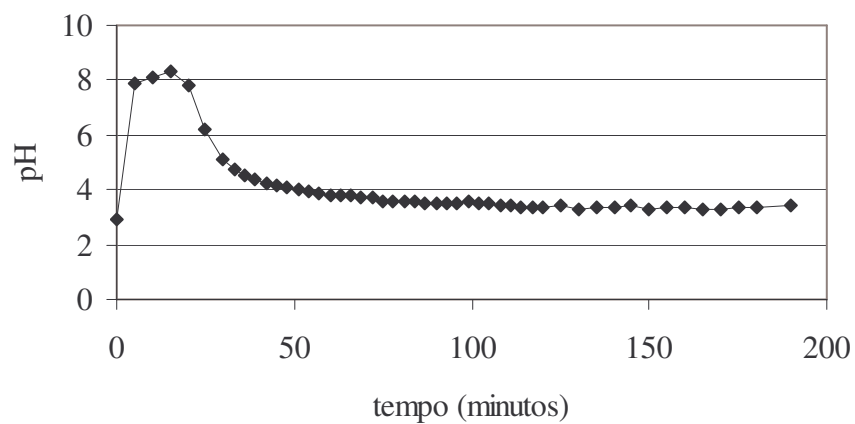
Curva de pH de monitoramento do ensaio em coluna.

ENSAIO A $C_o = 4\%$ E 31 ml/ min.				
tempo (minutos)	$C(t)/C_o$	$C(t)$	dp	$cv\%$
15	0,0195	0,082	7,926E-04	0,96
25	0,023	0,098	6,344E-04	0,65
30	0,072	0,305	3,710E-03	1,21
33	0,149	0,631	5,599E-03	0,89
36	0,256	1,080	6,841E-03	0,63
39	0,332	1,403	5,731E-03	0,41
42	0,385	1,628	4,433E-03	0,27
48	0,482	2,037	5,326E-03	0,26
51	0,520	2,198	6,675E-03	0,30
57	0,602	2,544	7,471E-03	0,29
63	0,674	2,848	5,461E-03	0,19
78	0,789	3,334	8,770E-03	0,26
87	0,845	3,570	7,084E-03	0,20
96	0,898	3,799	3,420E-03	0,09
135	0,997	4,212	1,527E-03	0,04
179	1,000	4,224	7,358E-03	0,17
186	1,002	4,232	7,010E-03	0,17
0	1,000	4,224	4,688E-03	0,11



Curva de pH de monitoramento do ensaio em coluna.

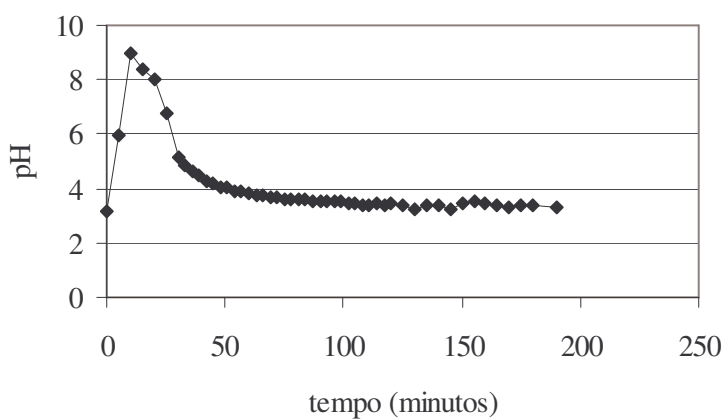
ENSAIO A $C_0 = 5\%$ E 25 ml/ min.(REPETIÇÃO 1)					
tempo (minutos)	$C(t)/C_0$	$C(t)$	dp	cv (%)	
20	0,019	0,102	7,018E-04	0,69	
25	0,019	0,103	6,688E-04	0,65	
30	0,069	0,362	2,019E-03	0,56	
33	0,121	0,634	2,716E-03	0,43	
36	0,182	0,958	1,970E-03	0,21	
39	0,258	1,356	3,305E-03	0,24	
42	0,329	1,734	3,043E-03	0,18	
48	0,437	2,297	1,755E-03	0,08	
54	0,517	2,716	2,436E-03	0,09	
60	0,587	3,084	2,764E-03	0,09	
66	0,649	3,415	2,279E-03	0,07	
72	0,697	3,666	1,679E-03	0,05	
78	0,748	3,929	8,793E-03	0,22	
84	0,804	4,227	2,694E-03	0,06	
108	0,926	4,869	8,235E-03	0,17	
125	0,987	5,185	3,406E-03	0,07	
165	1,000	5,256	8,691E-04	0,02	
190	0,999	5,255	2,048E-03	0,04	
199	0,999	5,255	3,923E-03	0,07	
0	1,000	5,256	1,158E-03	0,02	



Curva de pH de monitoramento do ensaio em coluna.

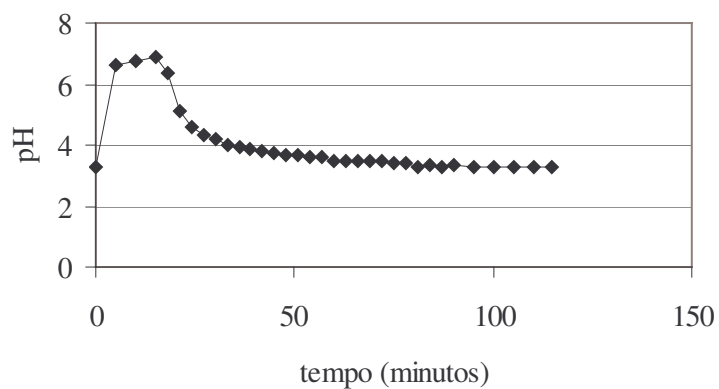
ENSAIO A $C_0 = 5\%$ E 25 ml/ min.(REPETIÇÃO 2)

tempo (minutos)	$C(t)/C_0$	$C(t)$	dp	cv (%)
20	0,021	0,107	7,688E-04	0,72
25	0,021	0,108	1,309E-03	1,21
30	0,044	0,226	2,576E-03	1,14
33	0,099	0,515	2,795E-03	0,54
36	0,167	0,866	3,318E-03	0,38
39	0,236	1,225	2,241E-03	0,18
42	0,325	1,685	9,675E-04	0,06
48	0,443	2,297	1,423E-03	0,06
54	0,525	2,723	1,264E-03	0,05
60	0,609	3,156	1,781E-03	0,06
66	0,689	3,574	4,103E-03	0,11
72	0,728	3,777	1,621E-02	0,43
78	0,784	4,065	1,459E-02	0,36
84	0,824	4,273	1,318E-02	0,31
108	0,946	4,903	2,360E-03	0,05
125	0,988	5,122	9,260E-04	0,02
165	0,999	5,181	2,460E-03	0,05
190	0,992	5,146	1,105E-03	0,02
199	0,992	5,145	2,338E-03	0,05
0	1,000	5,185	3,409E-03	0,07



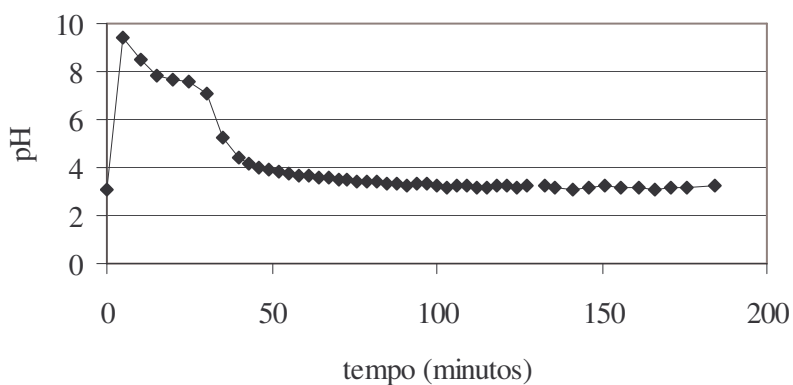
Curva de pH de monitoramento do ensaio em coluna.

ENSAIO A $C_0 = 6\%$ E 31 ml/ min.				
tempo (minutos)	$C(t)/C_0$	$C(t)$	dp	$cv\%$
15	0,019	0,119	2,961E-03	2,47
18	0,023	0,144	3,962E-03	2,75
21	0,086	0,544	5,618E-03	1,03
24	0,206	1,305	1,889E-03	0,14
27	0,347	2,198	5,728E-03	0,26
30	0,426	2,699	1,157E-02	0,43
33	0,495	3,139	5,521E-03	0,18
36	0,548	3,475	3,906E-03	0,11
42	0,654	4,143	4,997E-03	0,12
48	0,735	4,659	7,972E-03	0,17
54	0,805	5,100	2,959E-03	0,06
60	0,858	5,435	3,064E-03	0,06
90	0,989	6,273	3,560E-03	0,06
110	0,999	6,337	4,899E-03	0,08
117	1,001	6,343	2,947E-03	0,05
0	1,000	6,337	5,652E-03	0,09



Curva de pH de monitoramento do ensaio em coluna

ENSAIO A $C_0 = 6\%$ E 19 ml/ min				
tempo (minutos)	C(t)/Co	C(t) (%)	dp	cv (%)
15	0,016	0,101	1,206E-03	1,19
25	0,017	0,106	2,806E-03	2,65
35	0,026	0,159	2,042E-03	1,28
40	0,146	0,896	3,617E-03	0,40
43	0,214	1,313	1,206E-03	0,09
46	0,295	1,808	3,487E-03	0,19
52	0,412	2,526	3,889E-03	0,15
58	0,527	3,228	8,331E-03	0,26
64	0,609	3,729	4,607E-03	0,12
70	0,684	4,193	8,423E-03	0,20
82	0,795	4,871	1,302E-02	0,27
94	0,875	5,361	5,299E-03	0,10
106	0,928	5,686	5,619E-03	0,10
124	0,966	5,915	3,531E-03	0,06
166	0,999	6,125	2,482E-03	0,04
176	1,001	6,132	4,627E-03	0,08
184	1,000	6,126	1,816E-02	0,30
0	1,000	6,126	2,501E-02	0,41



Curva de pH de monitoramento do ensaio em coluna

APÊNDICE IV

ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.

4.1 Análise estatística do planejamento experimental considerando- se como resposta a área calculada (A1 + A3/ tempo saturação).

COEFICIENTES ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVOS PARA O MODELO APÓS REMOÇÃO DOS TERMOS NÃO SIGNIFICATIVOS.

COEFICIENTES ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVOS PARA O MODELO						
Regr. Coefficients; Var.:VAR3; R-sqr=,86303; Adj:,82879						
2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=,0001576						
DV: VAR3						
	Regressn	Std.Err.			-95,%	+95,%
	Coeff.	Pure Err	t(2)	p	Cnf.Limt	Cnf.Limt
média	0,43949	0,003785659	116,0936415	7E-05	0,423203	0,455779
vazão (L)	0,08311	0,004445696	18,69530289	0,0028	0,063985	0,102242
concentração (L)	0,06528	0,004445696	14,68365729	0,0046	0,046151	0,084407

Em negrito os termos estatisticamente significativos a 95% de confiança para o modelo. Ou seja, os parâmetros que exerceram algum efeito sobre a resposta a 95%.

ANOVA PARA VALIDAÇÃO DO MODELO					
ANOVA					
	SQ	GL	MQ	F CALC.	F TAB.
REGRESSÃO	0,089088053	2	0,044544	25,20315	4,46
RESIDUO	0,014139196	8	0,001767	14,61517	19,33
FALTA DE AJUSTE	0,013823909	6	0,002304		
ERRO PURO	0,000315287	2	0,000158		
TOTAL	0,103227249	10			

Como $F_{\text{reg. calculado}} > F_{\text{reg. Tabelado}}$ e $F_{\text{resid. calculado}} < F_{\text{resid. Tabelado}}$, o modelo foi validado, obtendo-se um coeficiente de correlação de ($R^2 = 0,86$), que gera um modelo que prediz satisfatoriamente os dados, sendo obtidos desvios baixos.

COMPARAÇÃO ENTRE A RESPOSTA REAL E O PREDITO PELO MODELO

ensaio	vazão	concentração	(A1+A3/t saturação)	preditto	Desvio (%)
1	-1	-1	0,2898	0,2911	-0,45
2	1	-1	0,4437	0,4573	-3,07
3	-1	1	0,3847	0,4217	-9,62
4	1	1	0,6553	0,5879	10,29
5	-1,41	0	0,3248	0,3223	0,76
6	1,41	0	0,4939	0,5567	-12,71
7	0	-1,41	0,3432	0,3474	-1,23
8	0	1,41	0,4951	0,5316	-7,37
9	0	0	0,4803	0,4395	8,49
10	0	0	0,4684	0,4395	6,17
11	0	0	0,4552	0,4395	3,45

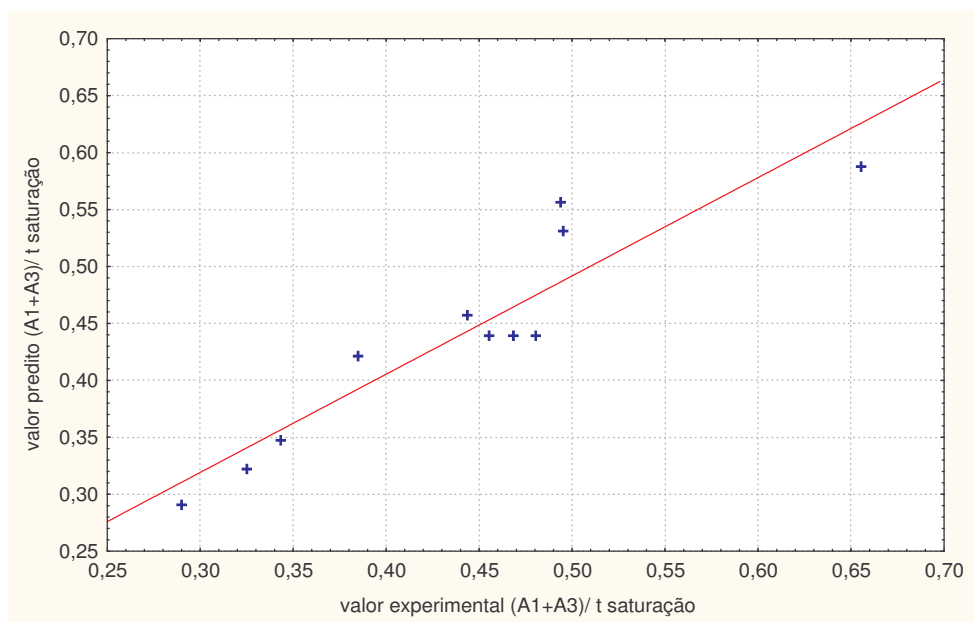


Figura IV 1 – Valores experimentais versus valores preditos para a resposta A1+A3/ tempo.

4.2. Análise estatística do planejamento experimental considerando-se como resposta a área calculada (A1/A2*A3/ tempo de ruptura).

COEFICIENTES ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVOS PARA O MODELO APÓS REMOÇÃO DOS TERMOS NÃO SIGNIFICATIVOS.

COEFICIENTES ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVOS PARA O MODELO						
Regr. Coefficients; Var.:VAR3; R-sqr=,78941; Adj:,73676						
2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Pure Error=,0002363						
DV: VAR3						
	Regressn	Std.Err.			-95,%	+95,%
	Coeff.	Pure Err	t(2)	p	Cnf.Limt	Cnf.Limt
média	0,056593636	0,0046349	12,21026	0,006641	0,036651	0,076536
vazão (L)	0,011167599	0,005443	2,051724	0,176643	-0,01225	0,034587
concentração (L)	0,013606103	0,005443	2,499729	0,129635	-0,00981	0,037026

Em negrito os termos estatisticamente significativos a 95% de confiança para o modelo. Ou seja, os parâmetros que exerceram algum efeito sobre a resposta a 95%.

ANOVA PARA VALIDAÇÃO DO MODELO					
ANOVA					
	SQ	GL	MQ	F CALC	FTAB
REGRESSÃO	0,002471356	2	0,0012357	14,99399	4,46
RESIDUO	0,000659292	8	8,241E-05	0,131662	19,33
FALTA AJUSTE	0,000186677	6	3,111E-05		
ERRO PURO	0,000472615	2	0,0002363		
TOTAL	0,003130648	10			

Como $F_{\text{reg. calculado}} > F_{\text{reg. Tabelado}}$ e $F_{\text{resid. calculado}} < F_{\text{resid. Tabelado}}$, o modelo foi validado, obtendo-se um coeficiente de correlação de ($R^2 = 0,79$), que gera um modelo que prediz satisfatoriamente os dados, sendo obtidos desvios baixos.

COMPARAÇÃO ENTRE A RESPOSTA REAL E O PREDITO PELO MODELO					
ensaio	vazão	concentração	$(A1/(A2 \cdot A3))/t$ ruptura	predito	Desvio (%)
1	-1	-1	0,0305	0,0320	-4,89
2	1	-1	0,0503	0,0540	-7,34
3	-1	1	0,0565	0,0592	-4,76
4	1	1	0,0729	0,0812	-11,37
5	-1,41	0	0,0433	0,0411	5,13
6	1,41	0	0,0808	0,0721	10,77
7	0	-1,41	0,0367	0,0374	-1,95
8	0	1,41	0,0792	0,0758	4,34
9	0	0	0,0464	0,0566	-21,96
10	0	0	0,0509	0,0566	-11,11
11	0	0	0,0750	0,0566	24,55

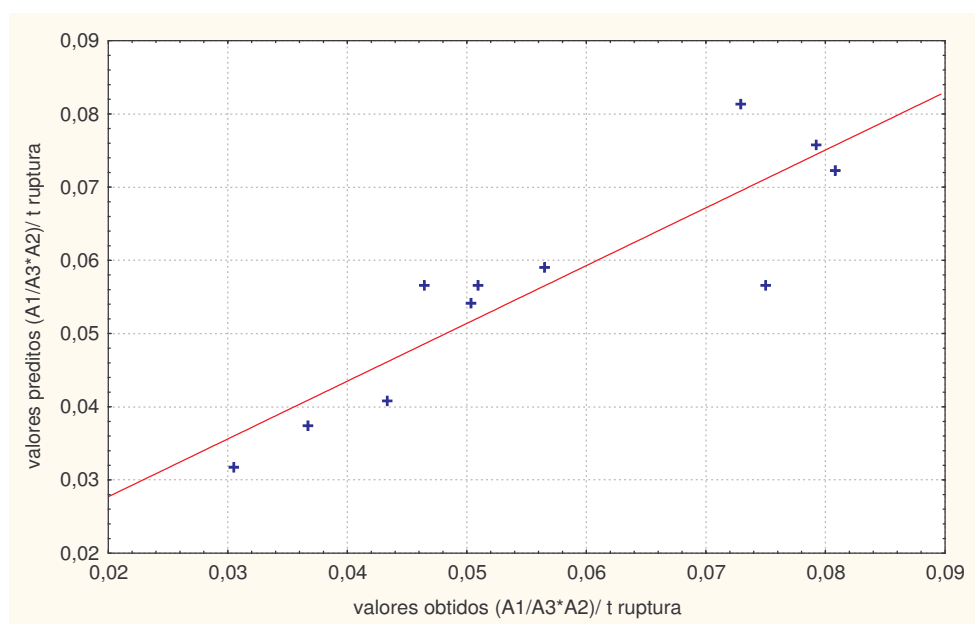


Figura IV 2 – Valores experimentais versus valores preditos para a resposta $((A1/A2 \cdot A3)/\text{tempo})$.

4.3. Análise estatística do planejamento experimental considerando-se como resposta a área calculada ($(\epsilon_r, \epsilon_t)/\text{tempo ruptura}$).

COEFICIENTES ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVOS PARA O MODELO APÓS REMOÇÃO DOS TERMOS NÃO SIGNIFICATIVOS.

COEFICIENTES ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVOS PARA O MODELO						
Regr. Coefficients; Var.:VAR3; R-sqr=,99396; Adj:,99137						
2 factors, 1 Blocks, 11 Runs; MS Residual=,0000002						
DV: VAR3						
	Regressn				-95,%	+95,%
	Coeff.	Std.Err.	t(7)	p	Cnf.Limt	Cnf.Limt
média	0,016318	0,000125	131	4,05E-13	0,016023	0,016613
vazão (L)	0,003805	0,000147	26	3,23E-08	0,003458	0,004151
concentração (L)	0,003163	0,000147	21,6	1,16E-07	0,002817	0,00351
vazão (L)x concentração (L)	0,00075	0,000207	3,62	0,008479	0,00026	0,00124

Em negrito os termos estatisticamente significativos a 95% de confiança para o modelo. Ou seja, os parâmetros que exerceram algum efeito sobre a resposta a 95%.

ANOVA PARA VALIDAÇÃO DO MODELO					
ANOVA					
	SQ	GL	MQ	F CALC	FTAB
REGRESSÃO	0,000198	3	6,58388E-05	384,0397	4,35
RESIDUO	1,2E-06	7	1,71437E-07	2,266804	19,3
FALTA AJUSTE	1,02E-06	5	2,04012E-07		
ERRO PURO	1,8E-07	2	9E-08		
TOTAL	0,000199	10			

Como $F_{\text{reg. calculado}} > F_{\text{reg. Tabelado}}$ e $F_{\text{resid. calculado}} < F_{\text{resid. Tabelado}}$, o modelo foi validado, obtendo-se um coeficiente de correlação de ($R^2 = 0,99$), que gera um modelo que prediz satisfatoriamente os dados, sendo obtidos desvios muito baixos.

COMPARAÇÃO ENTRE A RESPOSTA REAL E O PREDITO PELO MODELO

ensaio	vazão	concentração	$(\epsilon_r, \epsilon_f)/t$ ruptura)	predito	Desvio (%)
1	-1	-1	0,011	0,010	7,14
2	1	-1	0,017	0,016	5,09
3	-1	1	0,015	0,015	3,62
4	1	1	0,024	0,024	2,66
5	-1,41	0	0,011	0,011	0,54
6	1,41	0	0,021	0,021	-0,27
7	0	-1,41	0,012	0,011	0,10
8	0	1,41	0,021	0,021	0,43
9	0	0	0,016	0,016	-0,63
10	0	0	0,016	0,016	1,23
11	0	0	0,017	0,016	3,03

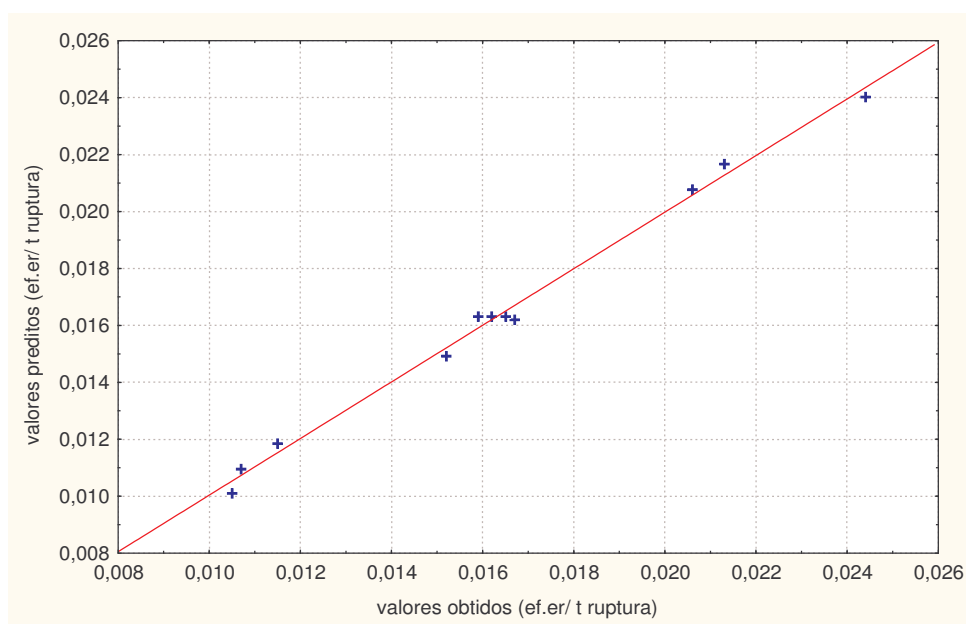


Figura IV 3 – Valores experimentais versus valores preditos para a resposta $((\epsilon_r, \epsilon_f)/\text{tempo})$.

APÊNDICE V

DADOS DOS ENSAIOS EM LEITO FIXO PARA O SISTEMA COM ÁCIDO GRAXO + ETANOL + NUTRACÊUTICO + ÓLEO VEGETAL.

ENSAIO A 6,5 % DE ÁCIDO, 0,2 % DE ORIZANOL, 2 % DE ÓLEO E 33 ml/ min

óleo		
tempo (minutos)	C(t)/C _o	C(t) (%)
6	0,000	0,000
9	0,297	0,297
12	0,653	0,653
15	1,307	1,283
18	1,488	1,455
27	1,818	1,774
36	1,778	1,731
45	1,594	1,545
54	1,437	1,388
75	1,259	1,208
96	1,285	1,234
114	1,356	1,304
117	1,368	1,317
0	1,000	1,410

ácido				
tempo (minutos)	C(t)/C _o	C(t) (%)	dp	cv (%)
9	0,026	0,189	2,148E-04	0,11
12	0,048	0,348	1,436E-03	0,41
15	0,312	2,242	1,220E-04	0,01
18	0,465	3,335	2,378E-03	0,07
27	0,599	4,298	1,565E-03	0,04
36	0,679	4,873	9,821E-04	0,02
45	0,756	5,423	1,126E-03	0,02
54	0,835	5,992	2,786E-03	0,05
75	0,959	6,886	1,875E-03	0,03
96	0,999	7,173	2,550E-03	0,04
114	0,999	7,174	3,594E-03	0,05
117	1,000	7,175	1,006E-03	0,01
0	1,000	7,174	2,442E-03	0,03

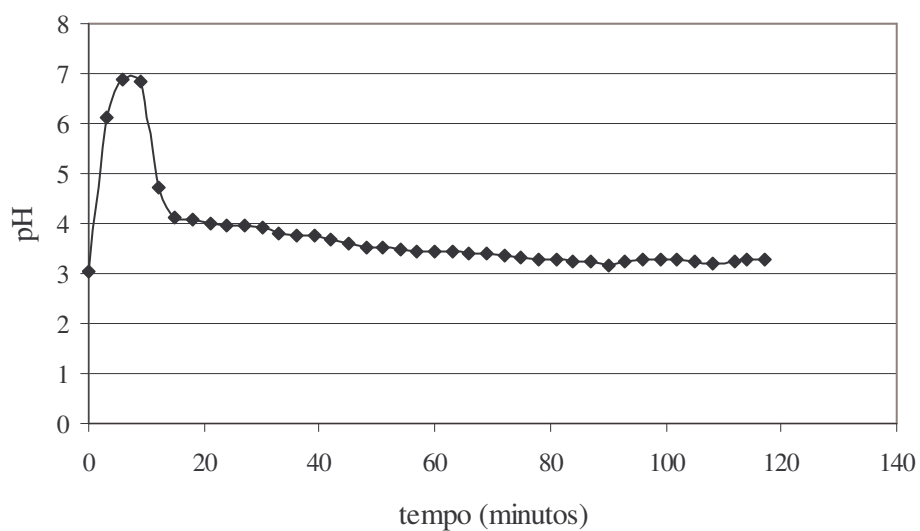
γ - orizanol

tempo (minutos)	C(t)/C _o	C(t) (%)	dp	cv (%)
9	0,000	0,000	2,827E-04	1,73
12	0,006	0,002	2,774E-06	0,17
15	0,465	0,122	1,389E-03	1,13
18	0,651	0,171	3,080E-03	1,80
27	0,844	0,222	1,602E-03	0,72
36	0,919	0,242	4,942E-03	2,04
45	0,958	0,252	1,467E-03	0,58
54	0,964	0,254	3,066E-03	1,21
75	0,999	0,263	2,275E-03	0,86
96	1,000	0,263	2,356E-03	0,89
114	1,000	0,263	3,155E-03	1,20
117	0,999	0,263	2,497E-03	0,95
0	1,000	0,263	1,660E-03	0,63

teor de água

tempo (minutos)	C(t)/C _o	C(t) (%)	dp	cv (%)
9	3,326	12,940	5,657E-02	0,44
12	2,266	8,815	3,536E-02	0,40
15	1,617	6,290	1,414E-01	2,25
18	1,449	5,635	4,950E-02	0,88
27	1,109	4,315	7,071E-03	0,16
36	1,112	4,325	7,071E-03	0,16
45	1,084	4,215	1,626E-01	3,86
54	1,003	3,900	7,071E-02	1,81
75	0,996	3,875	9,192E-02	2,37
96	0,991	3,855	4,950E-02	1,28
114	0,990	3,850	7,071E-02	1,84
117	0,981	3,815	7,778E-02	2,04
0	1,000	3,890	7,071E-02	1,82

solvente			
tempo (minutos)	C(t) (%)	dp	cv (%)
6	99,937	3,329E-02	0,03
9	99,513	2,026E-02	0,02
12	98,997	2,882E-02	0,03
15	96,329	1,106E-02	0,01
18	95,005	4,529E-02	0,05
27	93,661	9,855E-03	0,01
36	93,107	3,681E-02	0,04
45	92,731	4,493E-02	0,05
54	92,317	5,258E-02	0,06
75	91,592	2,004E-02	0,02
96	91,278	2,485E-02	0,03
114	91,207	9,555E-03	0,01
117	91,194	5,086E-02	0,06
0	91,101	1,360E-01	0,15



Curva de pH de monitoramento do ensaio em coluna.

